



Ângela Maria Pereira Machado

Mestre em Engenharia de Materiais

**Desenvolvimento de membranas catalíticas
poliméricas bifuncionais:
aplicações à síntese da cânfora**

Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Joaquim Silvério Marques Vital, Professor
Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: José Eduardo dos Santos Félix
Castanheiro, Professor Auxiliar, Universidade de Évora

Júri:

Presidente: Prof. Doutor José Paulo Barbosa Mota

Arguentes: Prof. Doutora Maria Amélia Nortadas Duarte de Almeida Lemos
Prof. Doutora Anabela Tavares Aguiar Valente

Vogais: Prof. Doutor António Manuel Deométrio Rodrigues Lourenço
Pereira
Prof. Doutora Isabel Maria Figueiredo Ligeiro da Fonseca



Dezembro, 2013

Copyright © de Ângela Maria Pereira Machado, FCT e UNL

A presente dissertação, com o título “**Desenvolvimento de membranas catalíticas poliméricas bifuncionais: aplicações à síntese da cânfora**”, possui o “copyright” em nome de Ângela Pereira Maria Pereira Machado, da FCT/UNL e UNL. A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Joaquim Vital um agradecimento muito especial por todos os conhecimentos transmitidos e orientação deste trabalho, o seu empenho, o seu apoio, dedicação e sugestões foram fundamentais na sua realização.

Ao Professor Doutor José Eduardo Castanheiro, por ter aceitado co-orientar este trabalho, cuja experiência, ensinamentos e conhecimentos foram fundamentais na sua valorização.

À Professora Doutora Ana Maria Ramos e à Professora Doutora Isabel Fonseca, um sincero agradecimento pelo encorajamento, simpatia e amizade ao longo destes anos.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, especialmente Inês Matos e Maria Helena Casimiro, pelo bom ambiente, companheirismo e apoio.

À D. Joaquina Lopes, D. Maria José Carapinha, D. Maria da Palma e Mafalda Santos por toda a ajuda concedida e simpatia.

À minha mãe, um agradecimento muito especial, pois sem o seu apoio e amor incondicional esta conquista nunca seria possível.

Aos meus irmãos pelo apoio, amor e carinho.

Finalmente ao meu marido e meus filhos, a quem dedico esta dissertação, pela paciência e compreensão, um agradecimento especial.

À Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, em especial ao Departamento de Química agradeço o facto de me terem aceite como aluna de doutoramento e por terem disponibilizado todas as condições necessárias à realização deste trabalho.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia, pelo financiamento concedido durante o doutoramento (SFRH/BD/27324/2006).

RESUMO

Os terpenos, constituintes primários dos óleos essenciais de plantas aromáticas são amplamente usados como componentes activos de drogas e ingredientes de aromas e fragrâncias de elevado valor acrescentado, como o canfeno, o isoborneol e a cânfora.

Este trabalho tem como objectivo desenvolver membranas catalíticas bifuncionais aplicáveis à síntese da cânfora a partir do canfeno. Pretendendo-se estudar, em primeiro lugar, a hidratação do canfeno e, em segundo lugar a oxidação do isoborneol.

A hidratação do canfeno foi estudada na presença de catalisadores sólidos ácidos baseados em zeólito beta, ácido dodecamolibdofosfórico, carvões activados sulfonados e membranas catalíticas poliméricas sulfonadas, estudando-se as actividades catalíticas e a selectividade para o isoborneol.

As reacções de oxidação dos álcoois empregam, tradicionalmente, solventes orgânicos e quantidades estequiométricas de reagentes oxidantes, como os óxidos de Cr(IV), que geram efluentes com grandes cargas de compostos orgânicos e de metais pesados. Tendo em conta os princípios da “Química Verde” em que é essencial a utilização de sistemas catalíticos alternativos mais limpos e mais seguros, tem-se assistido durante a última década ao desenvolvimento de várias técnicas para a fixação de catalisadores homogéneos em suportes sólidos tais como carvões activados, zeólitos ou materiais mesoestruturados. Neste trabalho, a reacção de oxidação do isoborneol foi estudada, utilizando-se catalisadores de oxidação com funções TEMPO ancoradas em suportes sólidos mesoestruturados do tipo SBA-15 e MCM-41. De modo a perceber o desempenho dos catalisadores, estudou-se, previamente, a oxidação de outros álcoois. Os catalisadores demonstraram ser activos e selectivos na oxidação do isoborneol, com boas conversões e estabilidade.

Finalmente prepararam-se membranas catalíticas bifuncionais, comportando funções ácidas e de oxi-redução, constituídas por heteropoliácidos, complexos de cobalto e catalisadores de TEMPO imobilizados em matrizes poliméricas. Obtiveram-se boas conversões e verificou-se o aumento da selectividade, evidenciando o papel fundamental desempenhado pelo uso de matrizes poliméricas na selectividade de reacções de terpenos.

Palavras-chave: Zeólitos, Heteropoliácidos, Carvão Activado, PVA, TEMPO

ABSTRACT

Terpenes, primary constituents of the essential oils of many plants are widely used as active components of drugs and ingredients for valuable flavors and fragrances, such as, camphene, isoborneol and camphor.

The main goal of this work is the development of bifunctional catalytic membranes for the one pot synthesis of camphor from camphene, intending to study, firstly, the hydration of camphene and secondly the oxidation of isoborneol.

The hydration of camphene was studied in the presence of solid acid catalysts based on zeolite beta, dodecamolybdophosphoric acid, sulphonated activated carbons and catalytic membranes bearing sulfonic acids, studying the catalytic activity and selectivity towards isoborneol.

The oxidation reactions of alcohols use traditionally organic solvents and stoichiometric amounts of oxidizing reactants such as Cr(IV) oxides, which generate effluents bearing heavy loads of organic compounds and heavy metals. Bearing in mind the principles of "Green Chemistry", according to which the use of cleaner and safer alternative catalytic systems is essential, the development of different processes for immobilizing homogeneous catalysts in solid supports, such as activated carbons, zeolites or mesostructured materials, has been under research for the past decade. In this work, the oxidation of isoborneol was studied, using TEMPO anchored in mesoporous SBA-15 and MCM-41 as catalysts. The catalysts performance was evaluated in different systems, including other alcohols. The catalysts proved to be active with good selectivities and alcohol conversions.

Finally, bifunctional catalytic membranes, bearing acidic and oxi-reduction functions, consisting in immobilized heteropolyacids, cobalt complexes and TEMPO catalysts in polymeric membranes were prepared and used in the one-pot synthesis of camphor from camphene. Good conversions and increased selectivities were achieved, highlighting the fundamental role of polymeric materials in the selectivity of terpene reactions.

Keywords: Zeolites, Heteropolyacids, Activated Carbon, PVA, TEMPO

Índice

RESUMO	iii
ABSTRACT.....	v
Índice	vii
Índice de figuras	xi
Índice de tabelas	xvii
Lista de abreviaturas.....	xix
Objectivo e conteúdo	xxi

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Os monoterpenos	2
1.3 Sólidos porosos	4
1.3.1 Sólidos mesoporosos ordenados do tipo SBA-15 e MCM-41	4
1.3.2 Carvões activados	7
1.3.3 Zeólitos.....	8
1.4 Matrizes poliméricas.....	11

Capítulo 2 – Hidratação de canfeno na presença de catalisadores sólidos ácidos	15
2.1 Hidratação de canfeno na presença de zeólito beta.....	15
2.1.1 Introdução	15
2.1.2 Condições experimentais	16
2.1.2.1 Preparação do catalisador	16
2.1.2.2 Caracterização do catalisador	17
2.1.2.3 Estudos reaccionais	18
2.1.3 Resultados e discussão	19
2.1.3.1 Caracterização do catalisador	19
2.1.3.2 Estudos reaccionais	21
2.1.4 Modelação cinética	25
2.1.5 Conclusões	28

2.2	Hidratação de canfeno na presença do ácido dodecamolibdofosfórico (HPMo) encapsulado nas supercavidades do zeólito NaUSY	29
2.2.1	Introdução	29
2.2.2	Condições experimentais	30
2.2.2.1	Preparação do catalisador	30
2.2.2.2	Caracterização do catalisador e dos zeólitos	31
2.2.2.3	Estudos reaccionais	31
2.2.3	Resultados e discussão	32
2.2.3.1	Caracterização do catalisador e dos zeólitos	32
2.2.3.2	Estudos reaccionais	34
2.2.4	Modelação cinética	35
2.2.5	Conclusões	36
2.3	Hidratação de canfeno na presença de carvões activados sulfonados.....	37
2.3.1	Introdução	37
2.3.2	Condições experimentais	38
2.3.2.1	Preparação dos catalisadores	38
2.3.2.2	Caracterização dos catalisadores	39
2.3.2.3	Estudos reaccionais	39
2.3.3	Resultados e discussão	40
2.3.3.1	Caracterização dos catalisadores	40
2.3.3.2	Estudos reaccionais	45
2.3.4	Conclusões	47
2.4	Hidratação de canfeno na presença de membranas de PVA sulfonadas com ácido sulfosuccínico e sulfoacético	48
2.4.1	Introdução	48
2.4.2	Condições experimentais	49
2.4.2.1	Preparação das membranas catalíticas.....	49
2.4.2.2	Caracterização das membranas catalíticas.....	51
2.4.2.3	Estudos reaccionais	52
2.4.3	Resultados e discussão	52
2.4.3.1	Caracterização das membranas catalíticas.....	52
2.4.3.2	Estudos reaccionais	56
2.4.4	Conclusões	59

Capítulo 3 – Oxidação de álcoois na presença de TEMPO ancorado em materiais mesoestruturados..... 61

3.1	Introdução	61
3.2	Condições experimentais	64
3.2.1	Preparação dos catalisadores.....	64
3.2.1.1	Preparação do suporte SBA-15	64
3.2.1.2	Preparação do suporte MCM-41	64
3.2.1.3	Ancoragem do TEMPO no SBA-15 e no MCM-41	65
3.2.2	Caracterização dos catalisadores.....	65
3.2.3	Estudos reaccionais	66
3.2.3.1	Oxidação com hipoclorito de sódio	67
3.2.3.2	Oxidação com oxigénio molecular.....	67
3.2.3.3	Oxidação com H ₂ O ₂ ou TBHP	67
3.3	Resultados e discussão	68
3.3.1	Caracterização dos catalisadores.....	68
3.3.2	Estudos reaccionais	74
3.3.2.1	Oxidação de 1-butanol com SBA/BDI/TEMPO em presença de NaOCl.....	74
3.3.2.2	Oxidação de álcoois com SBA/BDI/TEMPO e MCM/BDI/TEMPO em presença de O ₂ , TBHP e H ₂ O ₂	77
3.3.3	Modelação cinética	86
3.4	Conclusões	90

Capítulo 4 – Membranas catalíticas poliméricas bifuncionais usadas na síntese de cânfora a partir do canfeno 93

4.1	Catalisadores poliméricos bifuncionais baseados em ácido dodecamolibdofosfórico.....	95
4.1.1	Introdução	95
4.1.2	Condições experimentais	96
4.1.2.1	Preparação das membranas catalíticas.....	96
4.1.2.2	Caracterização das membranas e do catalisador.....	98
4.1.2.3	Estudos reaccionais	98
4.1.3	Resultados e discussão	99
4.1.3.1	Caracterização das membranas.....	99
4.1.3.2	Estudos reaccionais	100
4.1.3.2.1	Estudo do efeito da adição do agente oxidante	100
4.1.3.2.2	Estudo do efeito da matriz polimérica.....	103
4.1.4	Conclusões	107

4.2 Catalisadores poliméricos bifuncionais baseados em complexos de cobalto	107
4.2.1 Introdução	107
4.2.2 Condições experimentais	108
4.2.2.1 Preparação dos catalisadores	108
4.2.2.1.1 Encapsulação do acetilacetonato de cobalto no zeólito NaY	108
4.2.2.1.2 Imobilização do catalisador [Co(acac) ₂ trien]@NaY numa membrana de PVA	109
4.2.2.2 Caracterização	109
4.2.2.3 Estudos reaccionais	110
4.2.3 Resultados e discussão	111
4.2.3.1 Caracterização dos catalisadores	111
4.2.3.2 Caracterização dos compósitos poliméricos de [Co(acac) ₂ trien]@NaY/PVA	113
4.2.3.3 Estudos reaccionais	115
4.2.4 Conclusões	119
4.3 Síntese da cânfora em reactor de membrana catalítica polimérica	120
4.3.1 Introdução	120
4.3.2 Condições experimentais	121
4.3.2.1 Preparação da membrana polimérica	121
4.3.2.2 Caracterização	121
4.3.2.3 Estudos reaccionais	122
4.3.2.3.1 Hidratação do canfeno	122
4.3.2.3.2 Oxidação do isoborneol	123
4.3.3 Resultados e discussão	123
4.3.3.1 Caracterização	123
4.3.3.2 Estudos reaccionais	124
4.3.4 Conclusões	125
Capítulo 5 – Conclusões gerais	127
Bibliografia	133

Índice de figuras

Figura 1.1 – Representação esquemática da síntese de cânfora a partir do α -pineno.....	1
Figura 1.2 – Esquema simplificado da síntese dos materiais mesoestruturados.....	6
Figura 1.3 – Representação esquemática dos grupos funcionais que podem ser ancorados na superfície dos sólidos mesoporosos.....	6
Figura 1.4 – Representação esquemática da estrutura do carvão activado e esquema dos grupos funcionais de oxigénio existentes na superfície de carvão activado.	8
Figura 1.5 – Topologia das unidades construtoras secundárias (a) e exemplo de uma estrutura de zeólito com unidades construtoras secundárias (b).....	9
Figura 2.1 – Estrutura do zeólito beta.	16
Figura 2.2 – Isotérmica de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K do zeólito beta.	20
Figura 2.3 – XRD do zeólito beta.	20
Figura 2.4 – Esquema da hidratação do canfeno.	21
Figura 2.5 – Hidratação de canfeno na presença do zeólito beta.	21
Figura 2.6 – Selectividade para o isoborneol em função da conversão de canfeno.....	22
Figura 2.7 – Hidratação do canfeno na presença do zeólito beta. Perfis de concentração do canfeno, isoborneol, hidrato de canfeno e outros.	23
Figura 2.8 – Hidratação do canfeno na presença do zeólito beta. Perfil de conversão.	24
Figura 2.9 – Selectividades obtidas para os principais produtos da reacção de hidratação de canfeno na presença do zeólito beta.	24
Figura 2.10 – Actividade inicial do zeólito beta na hidratação do canfeno em quatro ensaios consecutivos.....	25
Figura 2.11 – Esquema de reacções em paralelo proposto para a hidratação do canfeno.....	25
Figura 2.12 – Perfis de concentração do canfeno (◆), hidrato de canfeno (■), isoborneol (▲) e outros (✕) na presença do zeólito beta. Ajuste do modelo cinético (linhas) aos pontos experimentais.	27
Figura 2.13 – Espectros de FTIR de USY parente (A) e HPMo@USY (B).....	33
Figura 2.14 – XRD de USY (A) e HPMo@USY (B).	33
Figura 2.15 – Conversão do canfeno em função do tempo.....	34
Figura 2.16 – Selectividade para o isoborneol e para o hidrato de canfeno em função da conversão.	34
Figura 2.17 – Perfis de concentração do canfeno (◆), hidrato de canfeno (■), isoborneol (▲) e outros (■) na presença do HPMo@USY.....	35
Figura 2.18 – Funcionalização da superfície do carvão activado com grupos sulfónicos.	38
Figura 2.19 – Isotérmicas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K do carvão activado comercial NORIT GAC 1210 (—), do carvão tratado com HNO_3 5M (—), do carvão tratado com H_2O_2 (—) e do carvão tratado com NO_2 (—).....	40

Figura 2.20 – Perfis de TPD de CO, CO ₂ e SO ₂ das amostras C1, C2 e C3, com as respectivas curvas de desconvolução.....	44
Figura 2.21 – Perfis de conversão do canfeno obtidos em presença dos catalisadores C1 (◆), C2 (■) e C3 (◇).....	45
Figura 2.22 – Hidratação de canfeno na presença de carvões activados sulfonados. Actividade catalítica expressa como velocidade inicial.....	46
Figura 2.23 – Selectividades para o hidrato de canfeno (◆) e para o isoborneol (■) em função da conversão do canfeno em presença dos catalisadores C1 (A), C2 (B) e C3 (C).....	47
Figura 2.24 – Esquema provável da reticulação da membrana de PVA com ácido sulfosuccínico.	50
Figura 2.25 –Esquema provável da sulfonação do PVA com ácido sulfoacético e da reticulação com ácido succínico.....	50
Figura 2.26 – Espectro de FTIR das membranas de PVA puro (A) e PVA/SSA (B).	53
Figura 2.27 – Espectros de FTIR dos materiais poliméricos PVA/SAA10 (A), PVA/SAA20 (B), PVA/SAA30 (C), PVA/SAA40 (D), PVA/SAA50 (E), PVA (F) e do ácido sulfoacético (G)...	53
Figura 2.28 – Imagens de microscopia electrónica de varrimento da superfície dos materiais poliméricos PVA/SAA10 (A), PVA/SAA20 (B), PVA/SAA30 (C), PVA/SAA40 (D) e PVA/SAA50 (E)..	55
Figura 2.29 – Imagens da morfologia da superfície obtida por microscopia de força atómica das membranas PVA/SAA10 (A), PVA/SAA30 (B) e PVA/SAA50 (C) com indicação da rugosidade.	55
Figura 2.30 – Perfis de concentração do canfeno, do isoborneol, do hidrato de canfeno e de outros produtos obtidos da reacção de hidratação do canfeno em presença de PVA/SSA(A), PVA/SAA10 (B), PVA/SAA20 (C), PVA/SAA30 (D), PVA/SAA40 (E) e PVA/SAA50 (F)...	56
Figura 2.31 – Selectividade para o isoborneol em função da conversão de canfeno para as membranas de PVA/SSA (●), PVA/SAA10 (◆), PVA/SAA20 (■), PVA/SAA30 (▲), PVA/SAA40 (●) e PVA/SAA50 (◆).....	57
Figura 2.32 – Selectividade para o hidrato de canfeno em função da conversão de canfeno para as membranas de PVA/SSA (●), PVA/SAA10 (◆), PVA/SAA20 (■), PVA/SAA30 (▲), PVA/SAA40 (●) e PVA/SAA50 (◆).	57
Figura 2.33 – Actividade catalítica das membranas de PVA sulfonadas.....	58
Figura 2.34 - Actividades da membrana PVA/SSA calculadas através do declive da curva cinética do canfeno de quatro ensaios sucessivos.	58
Figura 2.35 – Actividades iniciais das membranas expressas como velocidade máxima de reacção calculada através do declive máximo da curva cinética do canfeno de dois ensaios sucessivos.....	59
Figura 3.1 – Esquema da oxidação do TEMPO.....	62
Figura 3.2 – Esquema da ancoragem de 4-hidroxi-TEMPO na superfície dos suportes mesoporosos usando BDI.	63

Figura 3.3 – Isotérmicas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K dos suportes SBA-15 (—) e MCM-41 (—) e dos catalisadores SBA/BDI/TEMPO (—) e MCM/BDI/TEMPO (—).....	68
Figura 3.4 – Espectros de FTIR de: TEMPO (A), SBA/BDI/TEMPO (B), SBA-15 (C), MCM/BDI/TEMPO (D) e MCM-41 (E).....	70
Figura 3.5 – Imagens de microscopia electrónica de transmissão dos suportes SBA-15 (A) e MCM-41 (B) e dos catalisadores SBA/BDI/TEMPO (C) e MCM/BDI/TEMPO (D).	71
Figura 3.6 – XRD de MCM-41 (—), MCM/BDI/TEMPO (—), SBA-15 (—) e SBA/BDI/TEMPO (—).....	72
Figura 3.7 – Perfis de TGA do SBA/BDI (—) e SBA/BDI/TEMPO (—).....	72
Figura 3.8 – Perfis de TGA do MCM (—), MCM/BDI (—) e MCM/BDI/TEMPO (—).....	72
Figura 3.9 – Perfis de DSC do SBA/BDI (—), MCM/BDI (—), SBA/BDI/TEMPO (—) e MCM/BDI/TEMPO (—).....	73
Figura 3.10 – Perfis de concentração do 1-butanol obtidos da reacção de oxidação do 1-butanol em presença de SBA/BDI/TEMPO, usando-se hipoclorito de sódio como agente oxidante.....	74
Figura 3.11 – Valores máximos de TOF (calculados através do declive máximo das curvas cinéticas do 1-butanol) obtidos em três ensaios consecutivos da oxidação do 1-butanol com o catalisador SBA/BDI/TEMPO, usando-se hipoclorito de sódio como agente oxidante.	75
Figura 3.12 – Espectros de FTIR do SBA/BDI/TEMPO (A) e do SBA/BDI/TEMPO usado após três ensaios consecutivos na oxidação do 1- butanol a 250 rpm (B).	76
Figura 3.13 – Perfis de conversão para os sistemas álcool-SBA/BDI/TEMPO-oxidante-DMF (A: ♦ - álcool benzílico/O ₂ , ■ - álcool benzílico/H ₂ O ₂ , ■ - 1-octanol/H ₂ O ₂) e para os sistemas álcool benzílico-MCM/BDI/TEMPO-oxidante-DMF (B: ♦ - O ₂ , ■ - H ₂ O ₂).....	79
Figura 3.14 – Oxidação do álcool benzílico (10 mmol) na presença de O ₂ (1 atm, 100-110 mL.min ⁻¹), TBHP ou H ₂ O ₂ (40 mmol) e DMF como solvente realizada à temperatura ambiente.....	80
Figura 3.15 – Oxidação do álcool benzílico (10 mmol) na presença de TBHP (40 mmol) e DMF como solvente realizada à temperatura ambiente.....	82
Figura 3.16 – Oxidação do álcool benzílico (10 mmol) na presença de TBHP (40 mmol) realizada à temperatura ambiente.....	84
Figura 3.17 – Oxidação de álcoois (10 mmol) usando TBHP (40 mmol) como oxidante e acetonitrilo como solvente.	85
Figura 3.18 – Perfis de conversão do isoborneol (10 mmol) com SBA/BDI/TEMPO (♦ - 1 ^a utilização, ■ - 2 ^a utilização) e MCM/BDI/TEMPO (▲ - 1 ^a utilização, ■ - 2 ^a utilização), na presença de TBHP (40 mmol) como oxidante e acetonitrilo como solvente, em duas utilizações sucessivas do catalisador.	86
Figura 3.19 – Reacção de oxidação do álcool benzílico (10 mmol) usando TBHP (40 mmol) como oxidante e acetonitrilo como solvente, na presença de SBA/BDI/TEMPO (A) e MCM/BDI/TEMPO (B), realizada à temperatura ambiente.	88

Figura 3.20 – Reacção de oxidação do isoborneol (10 mmol) usando TBHP (40 mmol) como oxidante e acetonitrilo como solvente, na presença de SBA/BDI/TEMPO (A) e MCM/BDI/TEMPO (B) à temperatura ambiente.	89
Figura 4.1 – Reacção de desacetaliação seguida de condensação nitro-aldólica.	93
Figura 4.2 – Catalisador bifuncional com grupos funcionais ácidos e básicos.....	94
Figura 4.3 – Reacção de esterificação que ocorre entre o ácido succínico e o PVA.	97
Figura 4.4 – Reacção de reticulação que ocorre na preparação das membranas de PDMS entre o pré-polímero e o agente reticulante.	97
Figura 4.5 – Espectro de FTIR de ácido succínico (A), PVA (B), PVA reticulado com ácido succínico (C) e HPMo/PVA (D).	100
Figura 4.6 – Hidratação do canfeno na presença de HPMo@USY. Efeito da adição do agente de oxidação no perfil de concentrações do canfeno.....	101
Figura 4.7– Selectividades obtidas para o isoborneol (gráfico A) e para a cânfora (gráfico B) das reacções de hidratação do canfeno e de oxidação do isoborneol na presença do HPMo@USY.	102
Figura 4.8 – Perfil de concentrações de canfeno obtidas da hidratação do canfeno em membranas de HPMo/PVA, HPMo@USY/PVA e HPMo@USY/PDMS.....	103
Figura 4.9 – Selectividade para o isoborneol em função da conversão de canfeno usando membranas de HPMo/PVA, HPMo@USY/PVA e HPMo@USY/PDMS.....	104
Figura 4.10 – Perfil de concentrações do isoborneol na oxidação a cânfora, na presença de HPMo/PVA (◆), HPMo@USY/PVA (■) e HPMo@USY/PDMS (◆).	105
Figura 4.11 – Actividade dos catalisadores HPMo/PVA, HPMo@USY/PVA e HPMo@USY/PDMS na oxidação do isoborneol, expressa como velocidade inicial de reacção calculada a partir do declive da recta tangente à curva cinética, no instante inicial.....	105
Figura 4.12 – Perfil de selectividades para a cânfora na oxidação do isoborneol, na presença de HPMo/PVA (◆), HPMo@USY/PVA (■) e HPMo@USY/PDMS (◆)..	106
Figura 4.13 – Actividade inicial do HPMo@USY/PVA na hidratação do canfeno (A) e na oxidação do isoborneol (B) em quatro ensaios consecutivos, expressa como velocidade inicial de reacção calculada a partir do declive da recta tangente à curva cinética, no instante inicial.	106
Figura 4.14 – Representação esquemática do catalisador [Co(acac) ₂ trien]@NaY.	109
Figura 4.15 – Isotérmicas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K do zeólito NaY (—) e do Co(acac) ₂ trien@NaY (—).	111
Figura 4.16 – Espectros de FTIR de: Co(acac) ₂ (A) e Co(acac) ₂ trien@NaY (B).	112
Figura 4.17 – XRD do zeólito NaY (A) e do Co(acac) ₂ trien@NaY (B).	113
Figura 4.18 – Espectros de FTIR do PVA (A), PVA ₁₀ (B), Co(acac) ₂ /PVA ₁₀ (C) e do [Co(acac) ₂ trien@NaY]/PVA ₅ (D).	114

Figura 4.19 – Perfis de concentração do canfeno obtidos nos testes catalíticos efectuados com $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{PVA}_5$ (◆), $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{PVA}_{10}$ (■), $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]_1/\text{PVA}_5$ (▲), $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]_2/\text{PVA}_5$ (■) e $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]_2/\text{PVA}_{10}$ (■).	115
Figura 4.20 – Actividades dos catalisadores compósitos poliméricos calculadas através das curvas cinéticas do canfeno (A) ou do isoborneol (B), relativamente ao peso de Co (barras claras) e ao peso do material compósito (barras escuras).	116
Figura 4.21 – Selectividades para o isoborneol obtidas na reacção de hidratação do canfeno com $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{PVA}_5$ (◆), $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{PVA}_{10}$ (■), $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]_1/\text{PVA}_5$ (▲), $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]_2/\text{PVA}_5$ (■) e $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]_2/\text{PVA}_{10}$ (■).	118
Figura 4.22 – Selectividades para a cânfora (■) à conversão máxima de isoborneol e para o isoborneol (■) à conversão máxima de canfeno.	119
Figura 4.23 – As duas câmaras do reactor de membrana e a membrana catalítica (A). O reactor de membrana montado (B).	122
Figura 4.24 – Imagens de microscopia electrónica de varrimento (SEM) da superfície (A) e da secção transversal (B) da membrana SBA/BDI/TEMPO@PVASO ₃ H.	123
Figura 4.25 – Perfis de concentração obtidos para a reacção de oxidação do isoborneol.	124

Índice de tabelas

Tabela 1.1 – Classificação de poros.	4
Tabela 1.2 – Estruturas de SBA (Zhao, 1998).....	5
Tabela 2.1 – Fracção de água e de acetona (v/v) nas cinco reacções.	18
Tabela 2.2 – Programa de temperatura usado na cromatografia gasosa.....	19
Tabela 2.3 – Caracterização físico-química do zeólito beta: Razão Si/Al (total), Si/Al (rede), área específica (S_{BET}), área superficial externa (S_{ext}), volume de microporos (V_{mic}), concentração de H^+ calculado com base na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	19
Tabela 2.4 – Conversão no final da reacção, actividade e selectividade para o isoborneol.	22
Tabela 2.5 – Modelação da hidratação do canfeno sobre o zeólito beta. Valores dos parâmetros obtidos por ajuste do modelo aos dados experimentais.....	27
Tabela 2.6 – Características físico-químicas dos zeólitos e do catalisador: razão Si/Al (total), quantidade de HPMo encapsulado no zeólito USY e concentração de centros ácidos.	32
Tabela 2.7– Caracterização do zeólito USY e do catalisador: área específica (S_{BET}), área superficial externa (S_{ext}), volume de microporos (V_{mic}).	32
Tabela 2.8 – Conversão no tempo máximo de reacção, actividade inicial e selectividade para o isoborneol.	35
Tabela 2.9 – Modelação cinética da hidratação do canfeno sobre o HPMo@USY. Valores dos parâmetros obtidos por ajuste do modelo aos dados experimentais.	36
Tabela 2.10 – Caracterização dos carvões sulfonados: PZC, área específica (S_{BET}), área superficial externa (S_{ext}), área de microporos (S_{mic}) e volume total de poros (V_{p}).	40
Tabela 2.11 – Análise elementar das amostras de catalisador.....	41
Tabela 2.12 – Decomposição de grupos funcionais contendo oxigénio por TPD (Figueiredo, 1999)..	42
Tabela 2.13 – Composição em grupos ácidos, da superfície dos carvões, calculada a partir da desconvolução dos perfis de TPD ($\mu\text{mol/g}$).	45
Tabela 2.14 – Caracterização das membranas de PVA sulfonadas: espessura, número de grupos ácidos e grau de inchamento.	52
Tabela 3.1 – Programa de temperatura usado na cromatografia gasosa.....	68
Tabela 3.2 – Caracterização dos catalisadores e dos suportes: área específica (S_{BET}), volume poroso (V_{p}), análise elementar e valores de XPS.	69
Tabela 3.3 – Oxidação do álcool benzílico (10 mmol) usando O_2 como oxidante (1 atm; 100-110 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e DMF como solvente realizada à temperatura ambiente.....	77
Tabela 3.4 – Oxidação do álcool benzílico (10 mmol) usando TBHP ou H_2O_2 (40 mmol) como oxidante e DMF ou acetonitrilo como solventes realizada à temperatura ambiente.	78

Tabela 3.5 – Modelação da oxidação do álcool benzílico e do isoborneol sobre os catalisadores SBA/BDI/TEMPO e MCM/BDI/TEMPO (Condições: álcool: 10mmol, oxidante: TBHP: 40 mmol, solvente: acetonitrilo). Valores dos parâmetros obtidos por ajuste do modelo aos dados experimentais.....	90
Tabela 4.1 – Características das membranas de HPMo/PVA, HPMo@USY/PVA e HPMo@USY/PDMS.....	99
Tabela 4.2 – Actividades iniciais do catalisador calculadas através do declive das curvas cinéticas do canfeno, conversão máxima do canfeno e do isoborneol e selectividade para a cânfora.	102
Tabela 4.3 – Caracterização do NaY parente e do catalisador Co(acac) ₂ trien@NaY: área específica (S _{BET}), área superficial externa (S _{ext}), volume de microporos (V _{mic}) e a carga de Co obtida por ICP e XPS.....	111
Tabela 4.4 – Características dos catalisadores compósitos poliméricos: espessura, carga de Co, quantidade de grupos ácidos e grau de inchamento (Q).	114

Lista de abreviaturas

AFM	Microscopia de força atômica
ATR	Reflectância total atenuada
BDI	1,4-Butanodiisocianato
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C _n EO _m	Polioxietileno alquil éter (n=16/18; m=10)
Co(acac) ₂	Acetilacetato de cobalto (II)
C _{RX}	Cristalinidade determinada por difracção de raios X
CTMABr	Brometo de cetiltrimetilamónio
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calometria diferencial de varrimento
EO	Óxido de etileno
ETBE	Éter tert-butil etílico
FID	Detector de ionização de chama
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GC	Cromatografia gasosa
GCMS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
HMS	Sílica mesoporosa hexagonal
HPAs	Heteropoliácidos
HPMo	Ácido dodecamolibdofosfórico
HPW	Ácido tungstofosfórico
HSiMo	Ácido molibdosilícico
HSiW	Ácido tungstosilícico
ICP	Espectroscopia de emissão de plasma
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IV	Infravermelho
MCM-41	Mobil Composition Matter N° 41
MMS	Peneiros moleculares mesoporosos
MS	Espectrometria de massa
MSU	Unidade de peneiro molecular
MTBE	Éter tert-butil metílico
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEO	Poli(óxido de etileno)
PEO-PPO-PEO	Poli(óxido de etileno)–poli(óxido de propileno)–poli(óxido de etileno)

PFDMD	Poli(perfluoro-2,2-dimetil-1,3-dioxol)
Pluronic P123	Copolímero tribloco [poli(etileno glicol)-poli(propileno glicol)-poli(etileno glicol)], (EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀)
p/p ₀	Pressão relativa
PPO	Poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno)
PSF	Polisulfona
PTMSP	Poli(1-trimetilsilil-1-propeno)
PVA	Poli(álcool vinílico)
PZC	Ponto de carga zero
SBA-15	Santa Barbara Amorphous
S _{BET}	Área específica de BET
S _{ext}	Área superficial externa
S _{mic}	Área de microporos
SBU	Unidades construtoras secundárias
SEM	Microscopia electrónica de varrimento
SSA	Ácido sulfosuccínico
T _g	Temperatura de transição vítrea
TBA	Álcool tert-butílico
TBHP	Hidroperóxido de tert-butilo
TEM	Microscopia electrónica de transmissão
TEMPO	2,2,6,6-Tetrametilpiperidina-1-oxilo
TEAOH	Hidróxido de tetraetilamónio
TEOS	Tetraetilortosilicato
TGA	Análise termogravimétrica
TMAOH	Hidróxido de tetrametilamónio
TOF	<i>Turnover frequency</i>
TPD	Dessorção a temperatura programada
TPR	Redução a temperatura programada
V _{mic}	Volume de microporos
V _p	Volume total de poros
XPS	Espectroscopia de fotoelectrões de raios X
XRD	Difracção de raios X

Objectivo e conteúdo

O desenvolvimento de membranas bifuncionais permite realizar sínteses com vários passos reaccionais sem necessidade de se substituir o catalisador, o que leva a uma grande simplificação do processo. Neste caso particular, o objectivo principal deste trabalho é a realização de síntese da cânfora a partir do canfeno, a qual consiste de dois passos reaccionais: a hidratação ácida do canfeno a isoborneol, como primeiro passo, e a oxidação do isoborneol a cânfora, como segundo passo. A utilização de uma membrana catalítica bifuncional comportando funções ácidas e de oxi-redução, para além de permitir a imobilização de catalisadores homogéneos, o que contribui para tornar o processo mais “verde” e amigo do ambiente, permite separar o agente oxidante do reagente terpénico, o que trás vantagens na diminuição de reacções secundárias e, mediante a utilização de uma solução aquosa diluída de peróxido de hidrogénio, como oxidante, permite realizar de uma só vez a hidratação do canfeno e a oxidação do isoborneol entretanto formado. Assim, numa primeira fase deste trabalho é efectuado um estudo sobre a hidratação de canfeno na presença de catalisadores heterogéneos. Numa segunda fase foi efectuada a oxidação de isoborneol a cânfora com catalisadores com a função TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo). Posteriormente foram preparadas membranas poliméricas de poli(álcool vinílico) e poli(dimetilsiloxano) com os catalisadores ácidos e os catalisadores de oxidação, permitindo assim desenvolver materiais compósitos bifuncionais para a síntese de cânfora a partir de canfeno.

Com o objectivo de desenvolver membranas catalíticas bifuncionais na síntese da cânfora a partir do canfeno foram traçados os seguintes objectivos específicos:

- Estudar a hidratação do canfeno na presença de catalisadores sólidos ácidos. Os catalisadores estudados foram zeólito beta, um heteropoliácido (ácido dodecamolibdofosfórico) encapsulado no zeólito NaUSY, carvões activados sulfonados e PVA sulfonado.
- Estudar a oxidação de isoborneol a cânfora na presença de radicais do tipo nitroxilo (TEMPO) imobilizados em sílica mesoestruturada (MCM-41 e SBA-15).
- Desenvolver membranas catalíticas bifuncionais para síntese de cânfora a partir do canfeno:
 - Estudar o comportamento do ácido dodecamolibdofosfórico imobilizado em membranas poliméricas (PVA e PDMS);
 - Estudar o comportamento de complexos de cobalto imobilizados em membranas de PVA sulfonadas;
 - Estudar o comportamento do catalisador SBA-15/BDI/TEMPO imobilizado numa membrana de PVA sulfonada.

No capítulo 1, apresenta-se a motivação que conduziu ao desenvolvimento deste trabalho e efectua-se uma revisão bibliográfica na área da catálise heterogénea: suportes sólidos e matrizes poliméricas. Faz-se ainda uma revisão sobre os terpenos.

Com o objectivo de estudar separadamente cada etapa da síntese de cânfora a partir do canfeno, no capítulo 2, estuda-se a reacção de hidratação do canfeno na presença de catalisadores sólidos ácidos: zeólito beta, HPMo@USY, carvões activados sulfonados e membranas de PVA sulfonadas.

No capítulo 3, estudam-se catalisadores baseados em TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo) imobilizados em sílicas mesoporosas, na oxidação de álcoois. Embora o objectivo principal seja estudar a oxidação do isoborneol a cânfora, estudou-se o efeito de várias variáveis, nomeadamente o tipo de agente de oxidação, tipo de solvente e do suporte na oxidação de diversos álcoois, nomeadamente o álcool benzílico e o 1-octanol, para além do isoborneol com o objectivo de se estudar o efeito da estrutura do álcool, alifático ou aromático, primário ou secundário, na actividade catalítica.

No capítulo 4, estudam-se membranas catalíticas poliméricas bifuncionais na síntese de cânfora a partir do canfeno. Estas membranas foram preparadas pela imobilização do HPMo homogéneo e encapsulado no zeólito USY. Foram também estudados outros materiais catalíticos compósitos em que a função de oxi-redução foi introduzida na forma de complexos de cobalto ou na forma de funções TEMPO.

No capítulo 5 apresentam-se as conclusões gerais obtidas e perspectivas de trabalho futuro.

Por fim, apresentam-se as respectivas referências bibliográficas consultadas durante a elaboração deste trabalho.

1 Introdução

1.1 Motivação

A cânfora, largamente usada na indústria farmacêutica e de perfumaria, é um monoterpreno bicíclico que pode ser obtido a partir da destilação da madeira do canforeiro. A cânfora pode ainda ser obtida por via sintética a partir do α -pineno, presente no óleo da terebentina e principal constituinte da aguarrás que se obtém a partir da destilação da “gema do pinheiro”, da qual Portugal é um dos principais produtores mundiais. A produção de cânfora envolve a isomerização do α -pineno a canfeno seguida da sua hidratação a isoborneol que por sua vez se oxida a cânfora (Alsalmé, 2010 ; Monteiro, 2004).

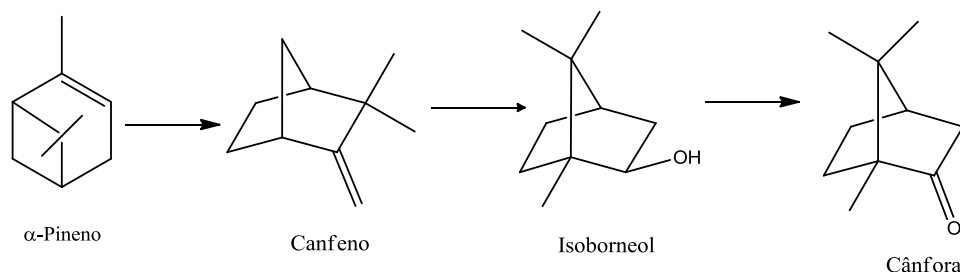


Figura 1.1 – Representação esquemática da síntese de cânfora a partir do α -pineno.

Tradicionalmente, a hidratação do canfeno e de outros terpenos é realizada na presença de ácidos minerais fortes, como o ácido sulfúrico e o ácido hidrocloreídrico. Contudo, estes ácidos são corrosivos e têm de ser neutralizados após as reacções, além de originarem grandes desperdícios. Estes problemas podem ser ultrapassados pela utilização de catalisadores sólidos ácidos.

A oxidação dos álcoois, incluindo os benzílicos é uma importante reacção na indústria de química fina. Os aldeídos e cetonas, obtidos pela oxidação selectiva de álcoois, são utilizados em grandes quantidades como sabores, aromas e aditivos alimentares, bem como em produtos farmacêuticos e agroquímicos. Tradicionalmente este tipo de oxidações é efectuado em solventes orgânicos com quantidades estequiométricas de oxidantes como os óxidos de Cr(IV). Estes processos geram efluentes com grandes quantidades de compostos orgânicos e de metais pesados. Os compostos organometálicos de Mn(II), Cu(II), Co(II), Ru(III), etc., nomeadamente os complexos de ftalocianinas, salen, bipyridinas, bpps, tmeda ou daphen, são bem conhecidos como catalisadores homogêneos eficientes de álcoois a aldeídos ou cetonas (Arends, 2006 ; Kloth, 2005). Contudo, não só a separação destes catalisadores é difícil, nomeadamente em sistemas aquosos, mas também as moléculas de complexo dissolvidas são sujeitas à oxidação catalisada por outros complexos activos. Durante a

última década têm sido desenvolvidas várias técnicas para a fixação de complexos em suportes sólidos, nomeadamente a oclusão ou ancoragem em matrizes poliméricas ou a imobilização em carvões activados, zeólitos ou materiais mesoestruturados do tipo MCM (Bhunia, 2011).

No campo da química dos monoterpenos os problemas de selectividade são relevantes, pois as reacções envolvendo esta família de compostos produzem geralmente um grande número de produtos. Nos últimos anos, o uso de zeólitos ou de materiais mesoestruturados como catalisadores ácidos ou de oxi-redução ou como suportes para a imobilização de catalisadores homogéneos, tem sido cuidadosamente investigado (Wang, 2010 ; Robles-Dutenhefner, 2009). Tem igualmente sido estudada extensivamente a modificação da química superficial dos carvões activados, de modo a torná-los aptos a serem usados directamente como catalisadores ou como suportes de catalisadores (Ramos, 1997 ; Vital, 2000 ; Valente, 2003).

Desde a década de 70 o uso de membranas poliméricas em separação e pervaporação cresceu exponencialmente. A combinação dos materiais poliméricos com os zeólitos, carvões activados ou complexos de metais de transição, permite a obtenção de materiais catalíticos compósitos, em que a matriz polimérica desempenha um papel crucial na optimização das concentrações dos reagentes na vizinhança dos centros activos dos catalisadores (Neys, 1999 ; Vankelecom, 1998 ; Fodor, 1999 ; Vankelecom, 2002).

Estes materiais com propriedades muito interessantes, tais como a imobilização de catalisadores, a heterogeneização de catalisadores homogéneos, a possibilidade de reduzir ou mesmo de evitar de todo a utilização de solventes, a separação de reagentes e produtos em simultâneo com a reacção química, tornam-nos muito interessantes na procura de uma Química verdadeiramente “Verde”. É neste sentido que surge este trabalho: desenvolver membranas poliméricas com funções ácidas e funções de oxidação para realizar a síntese de cânfora a partir de canfeno.

1.2 Os monoterpenos

Os monoterpenos, constituintes primários dos óleos essenciais de muitas plantas, possuem um esqueleto carbonado correspondente à condensação de duas unidades de isopreno (C_5H_8) e caracterizam-se como sendo acíclicos, monocíclicos, bicíclicos e tricíclicos (Hanson, 1972; Monteiro, 2004). Na natureza, as unidades de isopreno são sintetizadas com ácido acético através do composto intermediário pirofosfato de isopentenilo (Monteiro, 2004).

Os monoterpenos constituem uma classe importante de produtos naturais que se podem transformar em compostos valiosos importantes na síntese de fragrâncias, aromas e produtos farmacêuticos de elevado valor acrescentado.

As transformações interessantes dos monoterpenos incluem reacções de isomerização, hidratação, condensação, hidroformilação, hidrogenação, ciclização, oxidação, rearranjos, contracção/alargamento do anel isopentenilo (Albert, 1989 ; Monteiro, 2004).

Nos últimos anos, tem-se assistido, quer a nível industrial, quer a nível académico, a uma procura significativa de “Química Verde”. Os doze princípios da Química Verde vão ao encontro das necessidades de utilizar eficientemente matérias-primas, renováveis de preferência, de eliminar os desperdícios e evitar a utilização de solventes e reagentes perigosos no desenvolvimento de produtos e de processos (Sheldon, 2008 ; Sheldon, 2012). Para tal, torna-se essencial a utilização de sistemas catalíticos alternativos mais limpos e mais seguros, que incluem a catálise heterogénea e enzimática.

Quer a reacção de isomerização do α -pineno a canfeno quer a reacção de hidratação do canfeno a isoborneol, necessitam de catalisadores ácidos. A utilização de catalisadores mais limpos, mais seguros e selectivos, como zeólitos, heteropoliácidos e carvões activados sulfonados, tem sido cuidadosamente investigada. Santos et al. estudaram a oxidação de vários monoterpenos com peróxido de hidrogénio catalisada na presença de heteropoliácidos, permitindo obter bons valores de conversão e de selectividade (Santos, 2003). Rachwalik et al. estudaram a isomerização do α -pineno na presença de zeólitos, obtendo-se limoneno e canfeno como produtos principais (Rachwalik, 2007). Vital et al. também estudaram a hidratação do α -pineno na presença de zeólitos e carvões activados sulfonados dispersos em membranas poliméricas como bons valores de conversão e de seletividade para o α -terpineol. No entanto, a dispersão dos catalisadores nas membranas poliméricas conduziu a um decréscimo da actividade catalítica (Vital, 2000).

Devido à difícil separação dos catalisadores homogéneos das misturas reaccionais, a sua fixação em suportes sólidos porosos, nomeadamente a oclusão ou ancoragem em matrizes poliméricas (Fritsch, 2006 ; Song, 2003 ; Molinari, 2010) ou a imobilização em carvões activados (Valente, 2001 ; Calvino-Casilda, 2010 ; Chen, 2011), zeólitos (Neves, 1996 ; Atalay, 2011) ou materiais mesoestruturados (Oliveira, 2007 ; Karthikeyan, 2009 ; Bonelli, 2011), tem sido estudada nas últimas décadas. Os catalisadores suportados facilitam o fluxo de gases no reactor e a difusão dos reagentes nos poros para a fase activa, melhorando a dissipação do calor da reacção, retardando efeitos de sinterização da fase activa e aumentando a resistência ao envenenamento. A escolha do suporte recai numa série de características desejáveis: inércia, estabilidade, regeneração, propriedades mecânicas

adequadas, forma física apropriada para o reactor, elevada área superficial, porosidade e natureza química. Os carvões activados, as sílicas e os zeólitos combinam estas características e têm sido apontados para a maioria dos catalisadores suportados industriais (Rodriguez-Reinoso, 1998).

1.3 Sólidos porosos

Os materiais porosos têm sido extensivamente estudados, nos últimos anos, quer como catalisadores, quer como suportes catalíticos (Figueiredo, 1989). De acordo com a definição IUPAC, os materiais porosos podem-se dividir em três classes (tabela 1.1):

Tabela 1.1 – Classificação de poros.

Classificação	Tamanho de poros (nm)
Microporos	< 2
Mesoporos	2-50
Macroporos	> 50

Entre os sólidos porosos que têm sido estudados extensivamente na literatura, pode-se destacar as argilas, carvão activado, sílicas, zeólitos, entre outros.

Neste trabalho, prepararam-se catalisadores heterogéneos de sólidos mesoestruturados (SBA-15 e MCM-41), carvões activados e zeólitos.

1.3.1 Sólidos mesoporosos ordenados do tipo SBA-15 e MCM-41

Embora as primeiras sínteses de materiais mesoporosos ordenados datem de 1969, foi só a partir de 1992 que um material semelhante obtido pela Mobil Oil Corporation foi notoriamente reconhecido como uma descoberta importante em engenharia de materiais. Desde então, tem havido enormes progressos no desenvolvimento de novos materiais sólidos mesoporosos, baseados em mecanismos que empreguem agentes estruturantes (Taguchi, 2005). O MCM-41 (Mobil Composition

of Matter N° 41) possui uma estrutura mesoporosa ordenada unidireccional, com um arranjo de poros hexagonal (Beck, 1992).

O MCM-41 faz parte da família dos peneiros moleculares mesoporosos (MMS), com elevadas áreas superficiais (até $1600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e com diâmetro de poros entre 2 e 50 nm. Juntamente com o MCM-41, o MCM-48 com uma estrutura cúbica e o MCM-50 com fases laminares pertencem à família dos materiais designados por M41S. Estes materiais são preparados utilizando surfactantes iónicos, como o brometo de cetiltrimetilamónio (CTMABr) (On, 2003).

Após a síntese destes materiais, outros materiais hexagonais menos ordenados mas com maior estabilidade térmica, denominados HMS e MSU, foram sintetizados. Após algumas sínteses de novos materiais, utilizando surfactantes baseados em copolímeros em bloco aniónicos, foram introduzidos novos materiais designados por SBA (*Santa Barbara Amorphous*), cuja estrutura depende do tipo de surfactante usado (tabela 1.2).

Tabela 1.2 – Estruturas de SBA (Zhao, 1998).

SBA	Estrutura	Surfactante
SBA-11	Cúbica	$\text{C}_{16}\text{EO}_{10}$
SBA-12	Hexagonal	$\text{C}_{18}\text{EO}_{10}$
Silica mesoestruturada mesoporosa	Lamelar	Com segmentos curtos de EO
SBA-15	Hexagonal	Copolímero tribloco PEO-PPO-PEO
SBA-16	Cúbica	Copolímeros tribloco com grandes segmentos de PEO

O material hexagonal SBA-15 tem grandes poros mesoporosos monodispersos (até 50 nm) e paredes mais grossas (entre 3 e 9 nm) do que os materiais anteriores, o que o torna mais estável termicamente (Zhao, 1998 ; On, 2003).

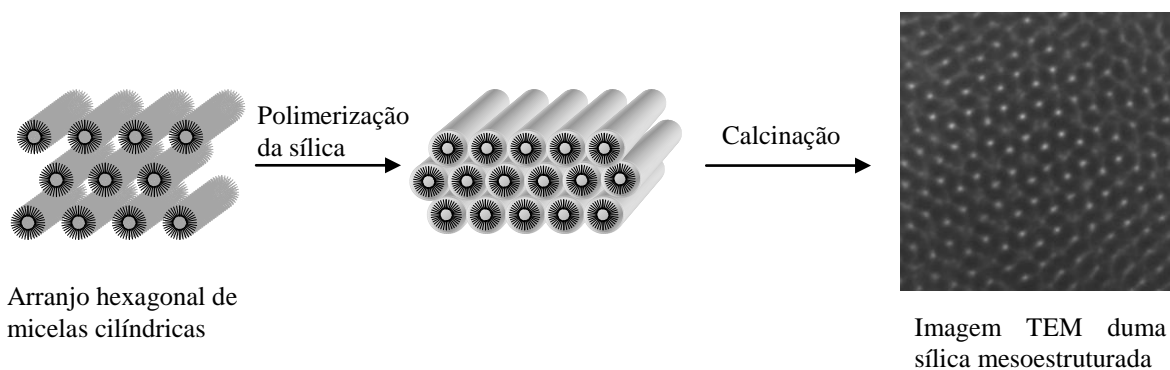


Figura 1.2 – Esquema simplificado da síntese dos materiais mesoestruturados. (Modificado a partir de Corma, 1997a).

O conjunto de propriedades destes sólidos mesoporosos associado às diversas possibilidades existentes para modificá-los, torna-os muito úteis como catalisadores ou suportes de catalisadores. As modificações podem ser efectuadas para alterar a funcionalidade da superfície, para incorporar funções catalíticas ou para alterar as suas propriedades texturais.

Entre as várias modificações possíveis, a ancoragem de catalisadores na superfície dos sólidos mesoporosos, tem um grande interesse comercial. No caso mais simples, os catalisadores podem ser simplesmente adsorvidos na superfície da sílica. No entanto, como estas interações são normalmente fracas, nestes casos ocorre facilmente lixiviação se forem usados solventes polares como metanol ou etanol. Este problema pode ser evitado pela imobilização do catalisador através da ancoragem de um agente ligante (Taguchi, 2005). Na figura 1.3 apresenta-se um esquema dos grupos funcionais que podem ser ancorados na superfície dos sólidos mesoporosos para imobilizar catalisadores.

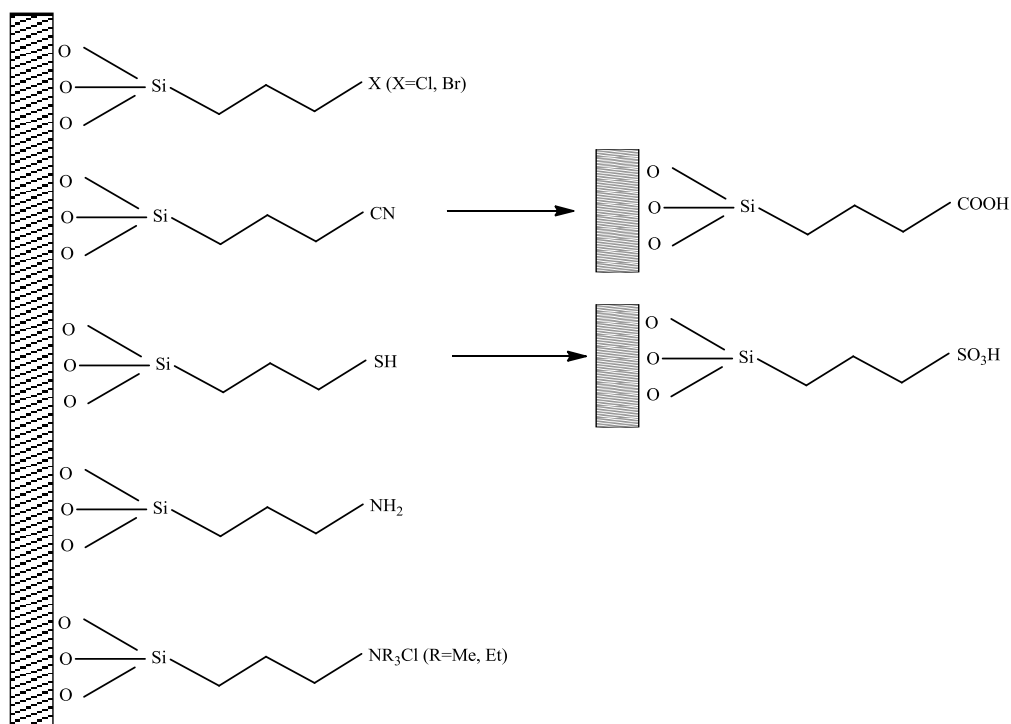


Figura 1.3 – Representação esquemática dos grupos funcionais que podem ser ancorados na superfície dos sólidos mesoporosos. (Modificado a partir de Brühwiler, 2010 ; Sharma, 2008).

1.3.2 Carvões activados

A utilização de carvão activado como suporte catalítico apresenta algumas vantagens, em particular, o baixo preço, a elevada área superficial, a inércia e estabilidade em meios ácidos e básicos, a facilidade de recuperação de metais preciosos suportados, a elevada resistência térmica. Além disso é possível alterar as suas propriedades químicas, texturais e superficiais (Rodríguez-Reinoso, 1998 ; Gurrath, 2000).

O carvão activado tem uma estrutura porosa, geralmente com uma quantidade relativamente pequena de heteroátomos quimicamente ligados (principalmente oxigénio, hidrogénio e azoto). Além disso, o carvão activado pode conter até 15% de matéria mineral (a natureza e o montante é uma função de precursor), que geralmente é dada como teor de cinzas (Rodríguez-Reinoso, 1998). Estes materiais possuem geralmente uma elevada área superficial e uma estrutura porosa complexa resultante dos processos de activação físicos ou químicos.

Na figura 1.4 apresenta-se uma representação esquemática da estrutura do carvão activado, que consiste geralmente em planos aromáticos, definidos por folhas grafíticas, orientados aleatoriamente. Os espaços entre os planos aromáticos são de dimensões moleculares, formando-se uma estrutura microporosa de elevada porosidade. A sua estrutura altamente desorganizada depende do seu precursor e do seu tratamento (Rodríguez-Reinoso, 1998).

Embora o carvão activado seja considerado como sendo um material inerte em comparação com outros suportes catalíticos, a sua superfície não é tão inerte como seria de se esperar, devido à formação de centros activos pela presença dos heteroátomos (Aksoylu, 2000).

A maior parte das propriedades químicas do carvão activado são provenientes da incorporação de oxigénio durante a sua produção, formando óxidos (carboxílicos, fenólicos, lactonas e éteres) responsáveis pelas propriedades ácido/base e redox. O principal objectivo da oxidação é obter uma superfície mais hidrofílica com um número relativamente grande de grupos funcionais. A modificação da superfície química resulta numa mudança significativa da sua capacidade de suporte e das propriedades catalíticas (Aksoylu, 2000 ; Haydar, 2000).

O carvão activado é geralmente produzido por activação física ou química. No processo de activação física, os precursores são activados usando vapor a elevadas temperaturas (H_2O) ou CO_2 a 1073-1373 K. No processo de activação química, os precursores são misturados com um reagente básico (por exemplo, KOH ou NaOH) ou ácido (por exemplo, $ZnCl_2$, H_3PO_4 , HCl, H_2SO_4) aquecidos até 573-973 K. A activação química apresenta várias vantagens em relação à activação física,

incluindo pirólise a temperaturas mais baixas, maiores rendimentos e maiores áreas superficiais específicas (Kitano, 2009).

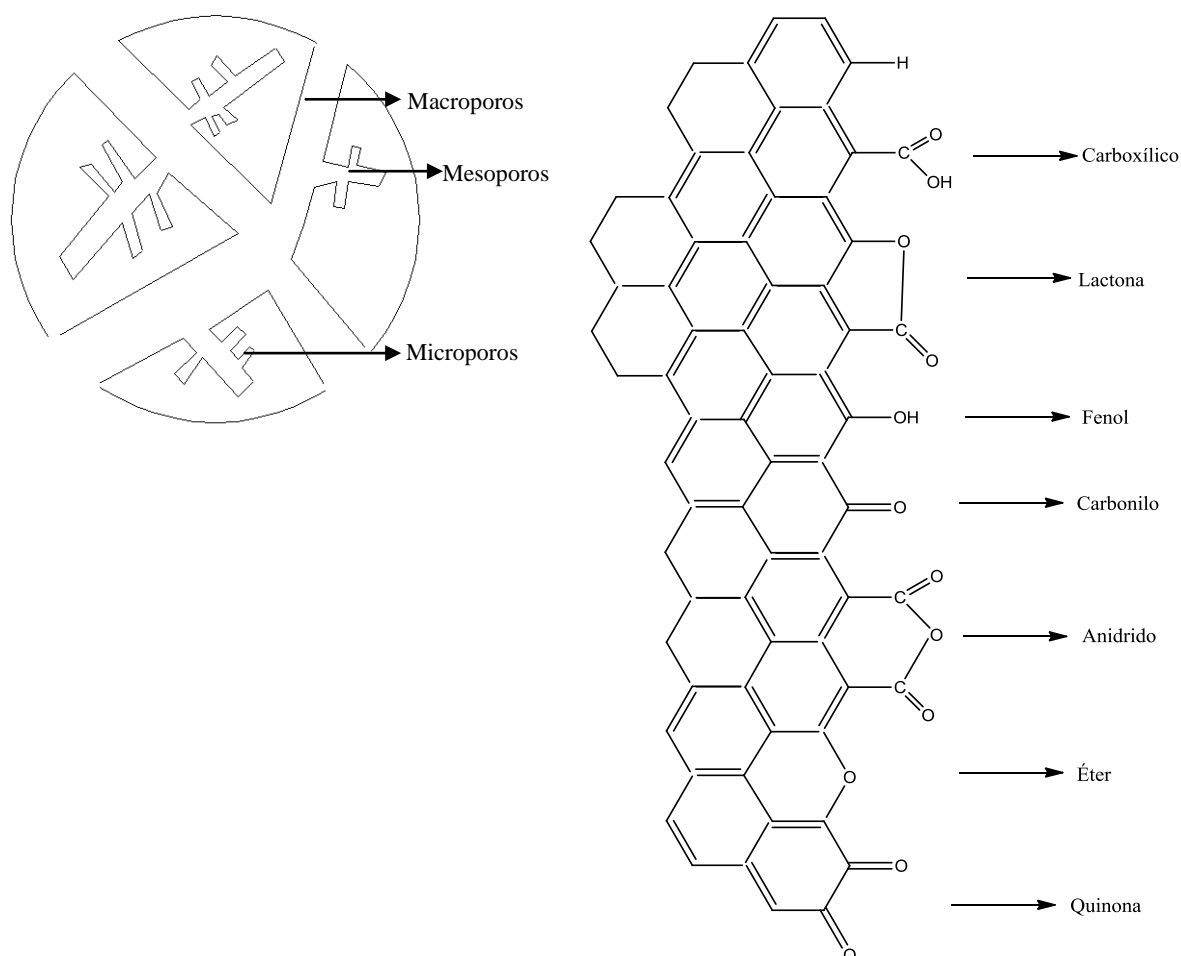


Figura 1.4 – Representação esquemática da estrutura do carvão ativado e esquema dos grupos funcionais de oxigênio existentes na superfície de carvão ativado. (Adaptado a partir de Rodriguez-Reinoso, 1998).

1.3.3 Zeólitos

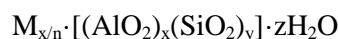
O termo zeólito foi introduzido pelo mineralogista sueco Alex Fredrik Cronstedt em 1756, para designar um tipo de minerais que ao serem aquecidos rapidamente, libertavam água parecendo ferver. O nome resultou da combinação de duas palavras gregas “zein” (ferver) e “lithos” (pedra) (Masters, 2011).

Apesar da influência e reputação de Cronstedt, os zeólitos permaneceram ignorados pelos químicos durante cerca de 200 anos. Foi só após os estudos pioneiros de Richard Maling Barrer no

início de 1940, que sintetizou laboratorialmente os primeiros zeólitos sintéticos, que o interesse científico e industrial na área dos zeólitos cresceu. Desde então foram sintetizados muitos zeólitos (cerca de 200) com aplicações industriais para vários fins (Moliner, 2011).

A aplicação mais importante dos zeólitos é em catálise heterogênea, tendo o primeiro sucesso industrial ocorrido em 1962 no cracking catalítico. Os zeólitos vieram substituir os catalisadores clássicos de sílica-alumina amorfa, sendo a incidência económica dessa substituição particularmente importante nos processos de cracking dirigidos para a produção de gasolina (Figueiredo, 1989).

Os zeólitos são aluminosilicatos policristalinos, naturais ou sintéticos, constituídos por sódio, magnésio, potássio e cálcio, numa coordenação tetraédrica de fórmula geral,



em que, n é a valência do catião M , x e y é o número total de tetraedros AlO_2 e de SiO_2 por célula unitária e z o número de moléculas de água. A sua estrutura tridimensional é constituída por tetraedros de AlO_4 e de SiO_4 (Fricke, 2000), que partilham entre si átomos de oxigénio, o que permite a ordenação dos tetraedros em diferentes estruturas, designadas por unidades construtoras secundárias (Secondary Building Units – SBU), como por exemplo, anéis de 4, 5, 6 ou 8 lados, assim como anéis duplos 4-4, 6-6 ou 8-8 (figura 1.5). As unidades construtoras secundárias são apenas elementos construtivos de uma célula unitária do zeólito (Ghobarkar, 1999).

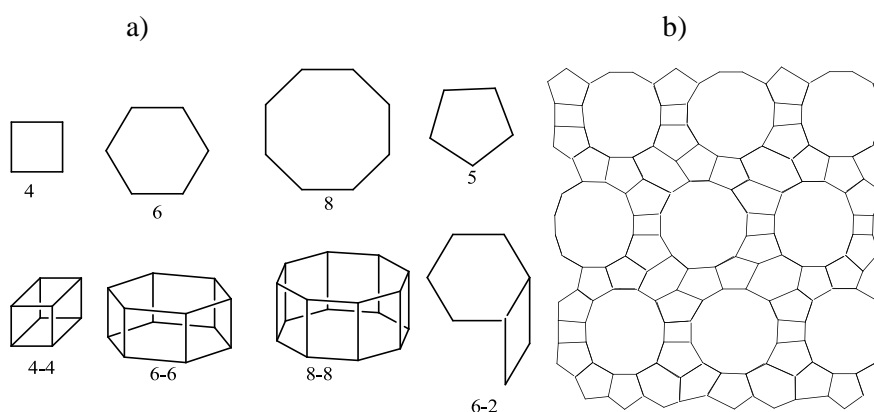


Figura 1.5 – Topologia das unidades construtoras secundárias (a) e exemplo de uma estrutura de zeólito com unidades construtoras secundárias (b).
(Adaptado a partir de Ghobarkar, 1999).

Os zeólitos possuem uma estrutura microporosa constituída por poros e cavidades de dimensão regular. As dimensões dos poros e das cavidades influenciam as propriedades catalíticas e de

adsorção dos zeólitos. Os zeólitos podem ser classificados, relativamente às dimensões dos poros em três categorias:

- i) zeólitos de poros pequenos – com diâmetros entre 3,0 e 4,5 Å, constituídos por anéis com oito átomos de oxigénio (por exemplo o zeólito A);
- ii) zeólitos de poros médios – com diâmetros entre 4,5 e 6,0 Å, constituídos por anéis com dez átomos de oxigénio (por exemplo o ZSM-5);
- iii) zeólitos de poros grandes – com diâmetros entre 6,0 e 8,0 Å, constituídos por anéis com doze átomos de oxigénio (por exemplo, faujasites X e Y).

Os zeólitos são geralmente preparados através de sínteses hidrotérmicas. A sua preparação envolve a formação de um gel aquoso seguido da sua cristalização em condições experimentais rigorosamente controladas para se obter a fase zeolítica desejada. A cristalização implica a utilização de água, uma fonte de sílica, um agente mineralizante e um agente estruturante (Helmkamp, 1995).

O agente mineralizante permite aumentar a solubilidade das espécies de sílica ou alumina durante a síntese. O mais utilizado é o OH^- , que permite a formação de iões solúveis de $\text{Si}(\text{OH})_{4-n}\text{O}_n^{n-}$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. O agente estruturante é um composto orgânico solúvel (por exemplo ião amónio quaternário), que determina os elementos presentes e as características estruturais da estrutura do zeólito (Moliner, 2011).

A razão Si:Al determina o balanço hidrofílico/hidrofóbico do zeólito, assim como o seu carácter ácido. A hidrofobicidade aumenta com a razão Si:Al, que pode ir desde 1:1 até ∞ :1 (Arends, 1997 ; Okuhara, 2002). A acidez do zeólito deve-se principalmente à presença de centros ácidos de Brönsted na superfície e aumenta com o teor em Al (Okuhara, 2002 ; Weitkamp, 2000 ; Corma, 2003).

Os zeólitos possuem determinadas características que os tornam muito especiais (Figueiredo, 1989):

- selectividade geométrica, que permite aos zeólitos actuarem como peneiros moleculares;
- elevada capacidade de adsorção a baixa pressão devido às pequenas dimensões dos poros, aumentando-se a concentração superficial do adsorvido;
- selectividade energética de adsorção, resultante da existência de cargas eléctricas na estrutura, mais ou menos separadas, que conferem uma grande afinidade para moléculas polares e polarizáveis.

Devido às suas características especiais, os zeólitos são utilizados em catálise ácida como catalisadores sólidos ácidos. A maior aplicação dos zeólitos como catalisadores ácidos é a do zeólito USY em cracking catalítico (Weitkamp, 2000). No entanto, a maioria dos zeólitos sintetizados não são

activos, pois os microporos estão preenchidos por moléculas orgânicas e/ou inorgânicas que terão que ser removidas por procedimentos de calcinação, extração ou permutas iónicas (Martínez, 2011). Os zeólitos também podem ser modificados para melhorar as suas propriedades catalíticas através de procedimentos como a síntese hidrotérmica directa ou tratamento pós-síntese, que incluem substituições, permuta catiónica e introdução de metais por permuta iónica, impregnação ou adsorção (Narayanan, 2000). Muitas vezes, o objectivo das modificações pós-síntese consiste na remoção de centros activos não selectivos localizados perto ou na superfície externa das cristalites zeolíticas através de por exemplo desaluminação da superfície externa, tratando o zeólito com ácidos como o ácido oxálico (Martínez, 2011).

Os zeólitos também podem ser utilizados como suportes para a preparação de catalisadores heterogéneos utilizados em reacções catalíticas, nomeadamente em reacções catalisadas por centros ácidos, isomerização, oxidação, alquilação, entre outras (Ratnasamy, 1996).

1.4 Matrizes poliméricas

Os primeiros artigos sobre a utilização de membranas como uma técnica prática e económica para separar moléculas surgiram há cerca de três décadas, dando um contributo significativo à indústria química. No entanto, até finais do século passado, a sua utilização em reacções químicas era muito limitada, por não possuírem estabilidade térmica e química em ambientes corrosivos a temperaturas elevadas (400 – 1173 K). Porém, em sínteses de química fina ou em biocatálise, as condições são muito mais suaves e as reacções ocorrem a temperaturas mais baixas, permitindo a utilização de membranas poliméricas (Vankelecom, 1998 ; Vankelecom, 2000). A utilização de membranas catalíticas permite, apenas numa única unidade combinar a reacção química e a separação dos produtos e dos reagentes (Bengtson, 2002 ; Diao, 2006 ; Sousa, 2003 ; Vankelecom, 2002), o que constitui uma grande vantagem.

As membranas podem ser poliméricas ou inorgânicas e dividem-se, de acordo com a sua morfologia, em membranas densas ou porosas. As membranas inorgânicas densas são geralmente baseadas em membranas metálicas (nomeadamente membranas de paládio) e as membranas inorgânicas porosas dividem-se em membranas cerâmicas e membranas zeolíticas. A permeabilidade da membrana está directamente relacionada com a sua estrutura e define o mecanismo de transporte na membrana (Julbe, 2001). O transporte de moléculas através das membranas porosas é efectuado através de um fluxo viscoso, difusão de Knudsen, difusão molecular, difusão superficial, condensação capilar ou peneiração molecular, dependendo das propriedades das membranas, dos gases, da

temperatura e da pressão. O transporte molecular através de membranas densas segue o modelo de absorção-difusão, segundo o qual uma molécula é primeiro absorvida no polímero, depois difundida através dele e novamente desorvida (Vankelecom, 2002 ; Julbe, 2001).

As membranas inorgânicas possuem estabilidade térmica e química e são muito permeáveis aos gases. As membranas poliméricas são, de uma forma geral menos resistentes à temperatura, aos solventes e aos agentes oxidantes. No entanto as membranas poliméricas possuem maior resistência mecânica (os polímeros são flexíveis, enquanto que os materiais cerâmicos são quebradiços).

Na preparação de membranas poliméricas, a escolha do polímero é crucial para obtenção de um bom desempenho catalítico. Deve-se ter em conta a estabilidade mecânica, térmica e química e a sua afinidade para os reagentes (Fritsch, 2006 ; Vankelecom, 2000). O polímero deve possuir ainda boas propriedades de transporte para os reagentes e produtos.

As membranas poliméricas podem ser baseadas em polímeros elastómeros ou cristalinos. Os elastómeros são mais permeáveis aos gases mas menos selectivos, enquanto que os cristalinos são mais selectivos e menos permeáveis, com excepção do poli(1-trimetilsilil-1-propeno) (PTMSP) e do poli(perfluoro-2,2-dimetil-1,3-dioxol) (PFDMD), ambos cristalinos que são dos mais permeáveis a gases e pouco selectivos (Ozdemir, 2006). Os dois parâmetros mais importantes das membranas poliméricas são a temperatura de transição vítrea (T_g) e o grau de cristalinidade. Quando um polímero amorfo é aquecido acima da sua T_g , o polímero passa do estado vítreo para o estado elastomérico. Estes parâmetros estão relacionados com a flexibilidade e a interacção das cadeias poliméricas e com o peso molecular do polímero. De um modo geral, a flexibilidade das cadeias é muito menor no estado vítreo (a temperaturas abaixo de T_g) do que no estado elastomérico (acima de T_g). Desta forma, a temperatura da reacção é um factor muito importante a ter em conta na escolha da matriz polimérica (Vankelecom, 2002).

Para além da separação fácil do catalisador da mistura reaccional, a imobilização de catalisadores numa membrana polimérica permite ajustar as concentrações de reagentes e produtos, criando uma vizinhança favorável ao catalisador e consequentemente a uma melhoria do desempenho do catalisador: os reagentes são selectivamente absorvidos com exclusão de outros compostos da mistura reaccional, impedindo-os de interferir com os centros activos do catalisador (Vankelecom, 1998 ; Vankelecom, 2000).

Quando um catalisador é incorporado numa matriz polimérica, deve-se ter em conta a sua carga e dispersão, pretendendo-se uma boa distribuição do catalisador e actividade catalítica. A lixiviação para a mistura reaccional deverá ser mínima e o catalisador deverá poder ser reutilizado sem

perda de actividade e de selectividade (Dioos, 2006). A lixiviação de catalisadores homogéneos pode ser fortemente reduzida pela introdução de grupos volumosos no catalisador e pela preparação de catalisadores na forma de dímeros. Por exemplo, Janssen et al., sintetizaram o catalisador de Jacobsen na forma de dímero e imobilizaram-no em membranas de PDMS com reduções significativas de lixiviação (Janssen, 1997).

2 Hidratação de canfeno na presença de catalisadores sólidos ácidos

A hidratação do canfeno com catalisadores ácidos origina uma mistura de álcoois e hidrocarbonetos terpénicos, cujo componente principal é o isoborneol. Tradicionalmente, esta reacção é conduzida na presença de ácidos minerais, como o H_2SO_4 . No entanto, a utilização destes catalisadores homogéneos apresenta problemas ambientais graves, uma vez que a sua separação da mistura reaccional é difícil, tornando-se, assim necessário o tratamento do efluente.

A utilização de catalisadores sólidos ácidos apresenta uma boa alternativa na direcção de abordagens ambientais sustentáveis dos processos químicos. Os catalisadores sólidos ácidos podem ser facilmente separados das misturas reacionais, por decantação ou filtração, podendo posteriormente ser reutilizados noutras reacções (Kitano, 2009). Frequentemente, os catalisadores como zeólitos, heteropoliácidos e sílicas funcionalizadas com ácidos sulfónicos têm sido utilizados em diferentes reacções (Corma, 1997b).

Para além de poderem ser utilizados como suportes, os zeólitos, como o zeólito beta, zeólito Y e a modernite, e os carvões activados, podem ser utilizados como catalisadores sólidos ácidos, dependendo da sua acidez ou presença de óxidos superficiais ácidos.

Neste capítulo descreve-se a utilização de vários catalisadores sólidos ácidos na hidratação do canfeno, nomeadamente zeólito H-beta, ácido dodecamolibdofosfórico encapsulado no zeólito USY, carvões activados sulfonados e membranas da PVA sulfonadas com ácido sulfoacético e com ácido sulfosuccínico. Apresenta-se a caracterização dos catalisadores e estuda-se a actividade e a selectividade dos catalisadores na hidratação do canfeno.

2.1 Hidratação de canfeno na presença de zeólito beta

2.1.1 Introdução

O zeólito beta possui uma grande percentagem de sílica na sua constituição, sendo a razão Si/Al situada entre 10 e 100, o que influencia a acidez de Brönsted e o balanço hidrofílico-hidrofóbico. Estes zeólitos também são conhecidos por possuírem estruturas porosas regulares, áreas superficiais elevadas (Costa, 2012) e acidez elevada (Yadav, 2009).

A estrutura do zeólito beta é um sistema tridimensional com canais limitados por anéis de doze membros, como mostra a figura 2.1.

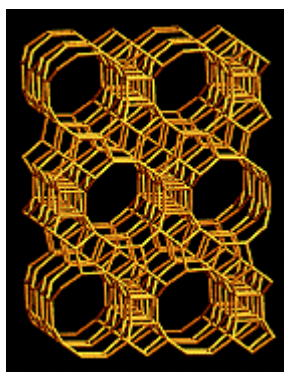


Figura 2.1 – Estrutura do zeólito beta.

Fonte: International Zeolite Association [Em linha], disponível em <http://www.iza-structure.org/> (Consult. Abril 2012).

Devido às suas propriedades, os zeólitos têm tido grande aplicação como catalisadores sólidos ácidos especialmente na hidratação de terpenos (Botella, 2000; van de Waal, 1996). Têm demonstrado possuir grande actividade, selectividade e são facilmente recuperados.

Na literatura encontram-se diversos estudos que descrevem a utilização de zeólitos beta como catalisadores ácidos em diferentes reacções onde estão envolvidos terpenos, tais como, reacções de hidratação do α -pineno (van de Waal, 1996 ; Vital, 2000) e do di-hidromirceno (Botella, 2000), de isomerização e acetoxilação do α -pineno (Gündüz, 2005 ; Gainsford, 2001) e alcoxilação de limoneno e de α -pineno (Stanciulescu, 2006 ; Hensen, 1997).

Neste capítulo estuda-se a hidratação do canfeno em acetona aquosa a 323 K, na presença do zeólito beta como catalisador sólido ácido.

2.1.2 Condições experimentais

2.1.2.1 Preparação do catalisador

O zeólito beta (Si/Al = 40) foi sintetizado de acordo com a metodologia proposta por Wadlinger et al. (Wadlinger, 1964). Num reactor de polipropileno misturaram-se 0,0365 mol de NaAlO_2 (Riedel-de-Haën), 0,299 mol de hidróxido de tetraetilamónio (TEAOH) (Aldrich) e 0,105 mol de NaOH. Esta mistura foi aquecida, com agitação mecânica, até à dissolução completa do NaAlO_2 ,

após o qual se adicionaram 1,461 mol de SiO₂ (Aldrich). A mistura resultante formou um gel, o qual ficou em agitação durante a noite. O gel foi então transferido para uma autoclave com um revestimento em teflon e aquecido a 423 K durante 145 h.

Após este período, o sólido foi lavado repetidas vezes até pH próximo de 7 de modo a retirar o excesso de base. A amostra foi posteriormente seca a 383 K durante a noite e calcinada com uma velocidade de aquecimento de 1 K/min até aos 773 K e mantida a esta temperatura durante 8 h, após o qual foi arrefecida.

2.1.2.2 *Caracterização do catalisador*

A caracterização textural foi obtida através da adsorção-dessorção física de azoto a 77 K num aparelho Micromeritics ASAP 2010 V1.01 B. O zeólito foi desgaseificado a 423 K até se atingir um vácuo de aproximadamente 5×10^{-3} mmHg durante cerca de 24 h.

A cristalinidade do zeólito beta foi determinada por difracção de raios X (XRD) utilizando um difratómetro de raios X Rigaku Miniflex II Desktop. O catalisador foi analisado fazendo-se incidir um feixe de radiação monocromática (30 kV, 15 mA) com um comprimento de onda correspondente à linha K α do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

A quantidade de átomos de silício e de alumínio existentes foi determinada dissolvendo o zeólito (10 mg) numa mistura de H₂SO₄/HF 1:1 (v/v), posteriormente diluída em água desionizada até perfazer um volume de 50 mL. A solução obtida foi analisada por espectroscopia de emissão de plasma (ICP), realizada num aparelho Jobin-Yvon ULTIMA.

O número de átomos de alumínio na rede foi determinado por espectroscopia de infravermelho, num aparelho Perkin-Elmer FT-IR Spectrum 1000, numa gama de 400 a 4000 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹, incorporando-se a amostra num filme fino de KBr, utilizando a frequência da banda característica da vibração próxima de 610,2 cm⁻¹ (Cairon, 1994), de acordo com a expressão:

$$N_{Al} = -1,401\nu_3 + 856,2$$

A razão (Si/Al)_{rede} é dada por:

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{rede} = \frac{192 - N_{Al}}{N_{Al}}$$

Os produtos da reacção foram identificados utilizando um instrumento de GCMS Fisons MD 800, operando por impacto electrónico a 70 eV, equipado com a mesma coluna utilizada no cromatógrafo (30 m \times 0,25 mm DB-1 de J & W) e utilizando He como gás de arrastamento.

2.1.2.3 *Estudos reaccionais*

As reacções de hidratação de canfeno foram efectuadas à temperatura de 323 K e à pressão atmosférica num reactor de vidro de 250 mL sob agitação magnética. Num ensaio típico, o reactor foi carregado com 114 mL de uma solução de acetona aquosa e 0,480 g de catalisador. As reacções foram iniciadas com a adição de 1,02 g (7,46 mmol) de canfeno (Aldrich). Durante as reacções recolheram-se amostras periodicamente, sendo adicionado n-nonano como padrão interno, depois da separação do catalisador.

Com o objectivo de otimizar as condições da reacção de hidratação de canfeno e estudar o efeito da razão acetona:água na actividade e na selectividade do zeólito beta, foram efectuadas cinco reacções, variando-se o volume de água e de acetona, conforme indicado na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Fracção de água e de acetona (v/v) nas cinco reacções.

Reacção	Acetona	Água
I	0,35	0,65
II	0,8	0,2
III	0,65	0,35
IV	0,2	0,8
V	0,5	0,5

As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa (GC) num aparelho Konic HRGC 3000-C equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna 30 m \times 0,25 mm DB-1 da J&W.

O programa de temperatura usado na cromatografia gasosa das amostras recolhidas encontra-se descrito na tabela 2.2, sendo a temperatura do injector 453 K e a temperatura do detector 573 K.

Tabela 2.2 – Programa de temperatura usado na cromatografia gasosa.

Parâmetro	Valor
Temperatura inicial	353 K
Isotérmica 1	6 min
Velocidade de aquecimento 1	6 K/min
Temperatura intermédia	401 K
Isotérmica 2	0 min
Velocidade de aquecimento 2	10 K/min
Temperatura final	573 K

2.1.3 Resultados e discussão

2.1.3.1 Caracterização do catalisador

A tabela 2.3 mostra o valor obtido para a quantidade total de Si e Al, na forma de razão Si/Al, determinada por ICP. A caracterização textural foi efectuada por análise das isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77 K.

Tabela 2.3 – Caracterização físico-química do zeólito beta: Razão Si/Al (total), Si/Al (rede), área específica (S_{BET}), área superficial externa (S_{ext}), volume de microporos (V_{mic}), concentração de H^+ calculado com base na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Amostra	Si/Al ^a (total)	Si/Al ^b (rede)	S_{BET} ^c (m^2g^{-1})	S_{ext} ^d (m^2g^{-1})	V_{mic} ^d (cm^3g^{-1}) ^a	Conc. cent. ácidos ($\text{mmol}_{\text{H}^+}/\text{g}$)
Zeólito beta	40	40	506	10	0,185	0,41

^a ICP

^b FTIR

^c Modelo BET

^d Método t

A isotérmica de adsorção-dessorção de azoto do zeólito beta (figura 2.2) é do tipo I, de acordo com a classificação IUPAC, característica de sólidos microporosos, apresentando uma pequena histerese tipo H4, associada a poros estreitos em fenda (Figueiredo, 1989). A área específica foi calculada por aplicação do modelo BET. A área superficial externa ($S_{\text{meso+macro}}$) e o volume de microporos (V_{mic}) foram determinados por aplicação do método t , usando a isotérmica padrão para a adsorção de azoto a 77 K em sílica, apresentada por Greag e Sing (Greag, 1982).

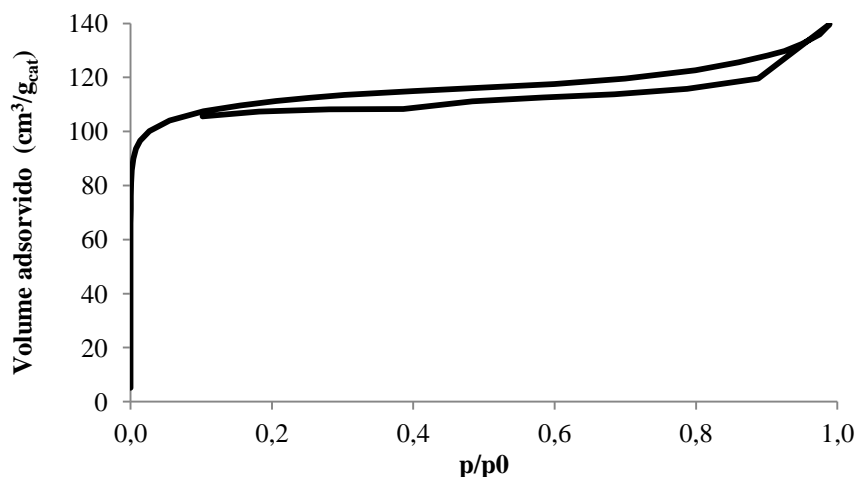


Figura 2.2 – Isotérmica de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K do zeólito beta.

Na figura 2.3 apresenta-se o difratograma de raios X do zeólito beta indicando a presença das reflexões características do zeólito beta.

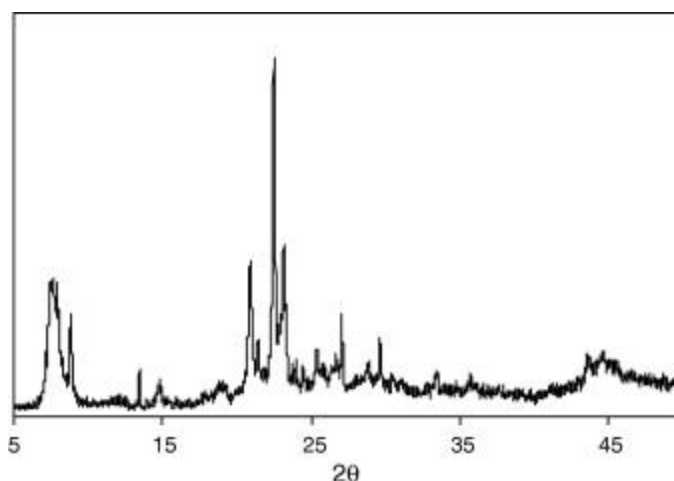


Figura 2.3 – XRD do zeólito beta.

2.1.3.2 *Estudos reaccionais*

Os principais produtos das reacções de hidratação do canfeno com o zeólito beta são o hidrato de canfeno e o isoborneol. No entanto, também se formam outros produtos, como o α -terpineol, o terpinoleno entre outros segundo o esquema da figura 2.4.

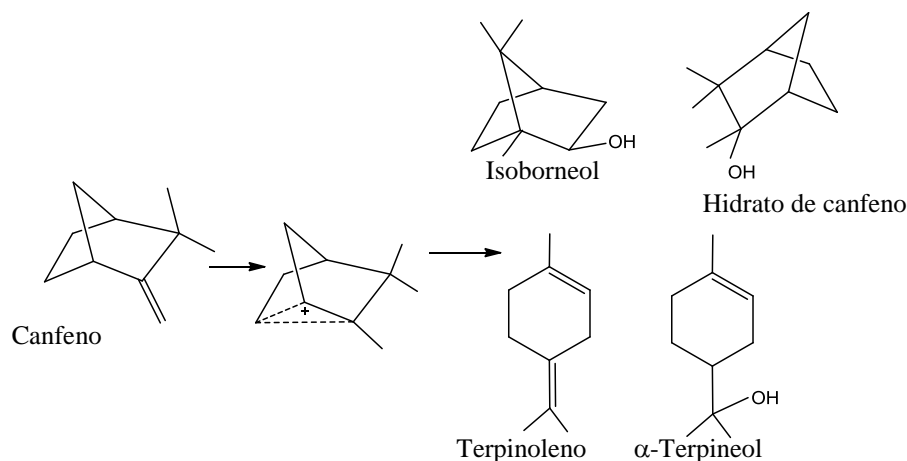


Figura 2.4 – Esquema da hidratação do canfeno.

Na reacção de hidratação do canfeno na presença de catalisadores sólidos ácidos, como o zeólito beta, a ligação dupla do canfeno é protonada dando origem a um carbocátion. Este pode perder um protão e formar compostos monocíclicos e bicíclicos (Whittaker, 1972).

A Figura 2.5 mostra o efeito da composição do solvente (acetona aquosa) na actividade do zeólito beta, expressa como velocidade máxima de reacção, calculada através do declive máximo da recta tangente à curva cinética do canfeno.

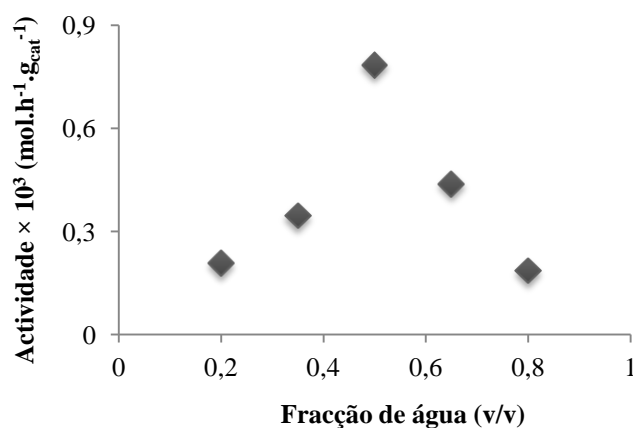


Figura 2.5 – Hidratação de canfeno na presença do zeólito beta.

Efeito da composição do solvente (acetona aquosa) na actividade do catalisador (calculada através do declive máximo da curva cinética do canfeno).

Observa-se que a actividade do catalisador aumenta com a fracção de água utilizada na mistura reaccional até um valor máximo, o qual é atingido com uma fracção de água igual a 0,5. Contudo, para valores de fracção de água elevados ($x=0,65$ e $x=0,8$) observa-se um decréscimo da actividade catalítica. Quando a fracção de água é baixa, o aumento da mesma conduz a um aumento da velocidade da reacção, provavelmente devido a uma maior concentração da água no sistema poroso do zeólito. No entanto, para teores de água mais elevados será de esperar uma baixa concentração de canfeno no interior do sistema poroso devido à elevada hidrofilia deste.

Conforme se pode observar na figura 2.6, a percentagem de água presente na mistura reaccional influencia a selectividade do catalisador para o isoborneol.

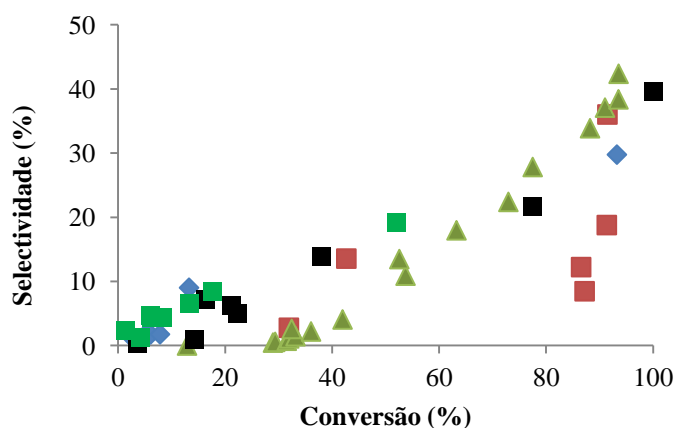


Figura 2.6 – Selectividade para o isoborneol em função da conversão de canfeno.

◆ - Acetona 20 %, ■ - Acetona 35 %, ▲ - Acetona 50 %, ■ - Acetona 65 %, ■ - Acetona 80 %.

A selectividade para isoborneol foi mais elevada (42% para uma conversão de canfeno de 93%) quando se utilizou acetona aquosa de 1:1 (v/v). Nestas condições, obtiveram-se igualmente valores de conversão e de actividade mais elevados, como se pode observar na tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Conversão no final da reacção, actividade e selectividade para o isoborneol.

Água:Acetona	X (%)	Actividade ^a (mol/h.g _{zeol})	Selectividade ^b (%)
0,2:0,8	52	$1,85 \times 10^{-4}$	19,2
0,35:0,65	100	$3,46 \times 10^{-4}$	39,6
0,5:0,5	93,5	$7,84 \times 10^{-4}$	42,4
0,65:0,35	91,4	$4,38 \times 10^{-4}$	36,0
0,8:0,2	93,2	$2,08 \times 10^{-4}$	29,8

^a Calculada através do declive máximo da curva cinética do canfeno;

^b Selectividade para o isoborneol à conversão obtida no final da reacção.

É notório que com o aumento da percentagem de água, no meio reaccional, o catalisador apresenta melhor desempenho. No entanto para teores de água superiores a 50 % os valores obtidos para a actividade e selectividade para o isoborneol diminuem, considerando-se, assim que a água constitui um factor limitante da reacção de hidratação do canfeno.

Na figura 2.7 apresentam-se os perfis cinéticos do canfeno e dos principais produtos obtidos na presença do zeólito beta na reacção V (tabela 2.1, água:acetona - 1:1).

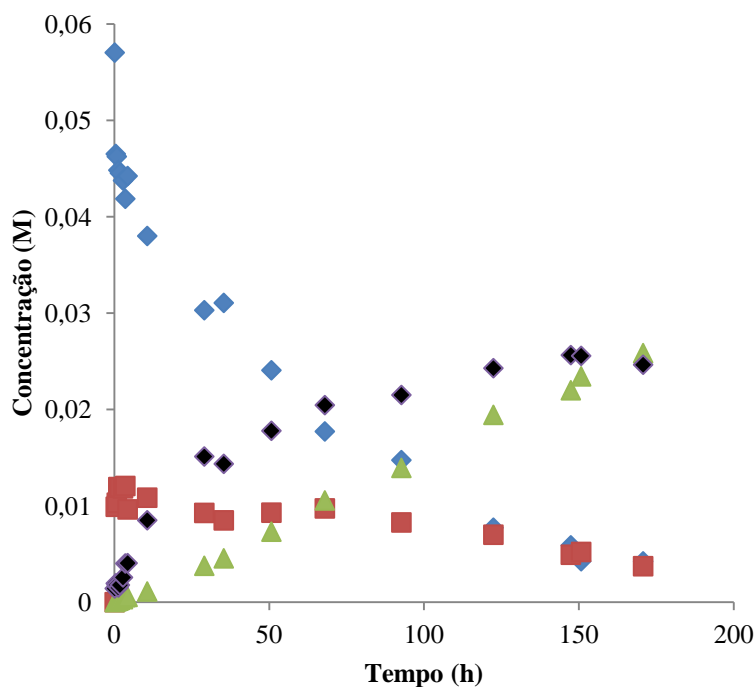


Figura 2.7 – Hidratação do canfeno na presença do zeólito beta. Perfis de concentração do canfeno, isoborneol, hidrato de canfeno e outros.

◆ - Canfeno, ■ - Hidrato de canfeno, ▲ - Isoborneol, ◆ - Outros.

A quantidade de hidrato de canfeno que se forma inicialmente é muito superior à do isoborneol, em que este tem um aumento gradual com o tempo. Após uma grande formação inicial de hidrato de canfeno, a curva cinética do hidrato de canfeno atinge um patamar durante cerca de 90 h. Após este período a quantidade de hidrato de canfeno formado diminui ligeiramente, contrariamente ao que acontece com o isoborneol e o α -terpineol em que as quantidades formadas aumentam de uma forma gradual com o tempo de reacção. De facto após 60 % de conversão, a razão entre os produtos isoborneol / hidrato de canfeno aumenta 81 % até à conversão máxima do canfeno.

Na figura 2.8 apresenta-se o perfil da conversão de canfeno. Após 80 h de reacção, a conversão é de cerca de 70 % aumentando 21 % até ao final da reacção.

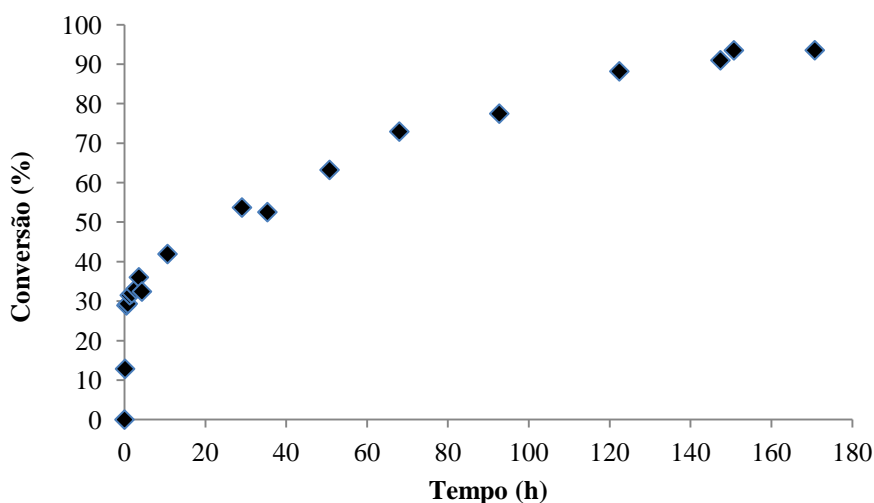


Figura 2.8 – Hidratação do canfeno na presença do zeólito beta. Perfil de conversão.

O catalisador é selectivo para os principais produtos da reacção, sendo a selectividade para o isoborneol 42,4 % à conversão no tempo máximo de reacção (tabela 2.4).

Na figura 2.9 apresentam-se os perfis das selectividades obtidas para os principais produtos da reacção (reacção V, água:acetona - 1:1). O catalisador é mais selectivo para os produtos bicíclicos, notando-se o aumento da selectividade a conversões maiores (superior a 50 %).

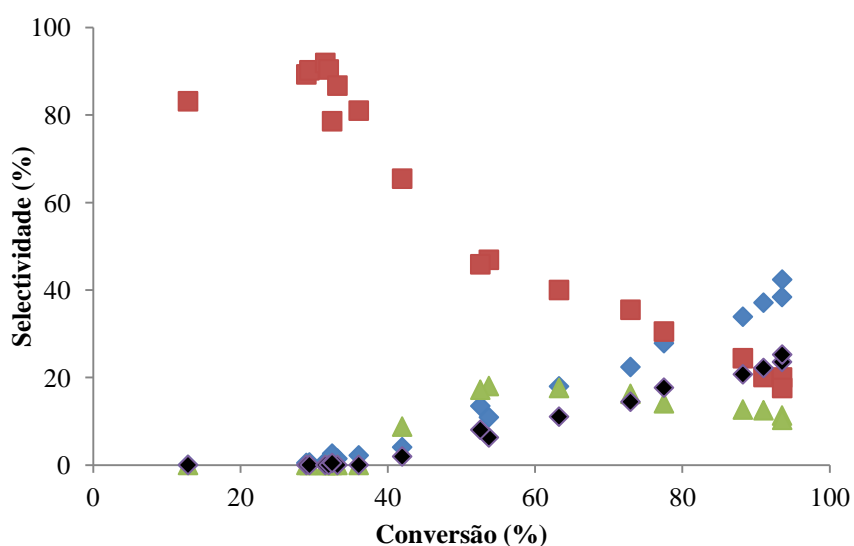


Figura 2.9 – Selectividades obtidas para os principais produtos da reacção de hidratação de canfeno na presença do zeólito beta.

◆ - Isoborneol, ■ - Hidrato de canfeno, ▲ - Terpinoleno, ◆ - α-Terpineol.

A estabilidade catalítica do zeólito beta foi estudada, efectuando-se ensaios consecutivos com a mesma amostra de catalisador. A figura 2.10 mostra a actividade inicial do zeólito beta na hidratação do canfeno. O valor da actividade catalítica decresce ligeiramente da primeira para a segunda utilização e da segunda para a terceira utilização, mantendo-se praticamente igual na última utilização.

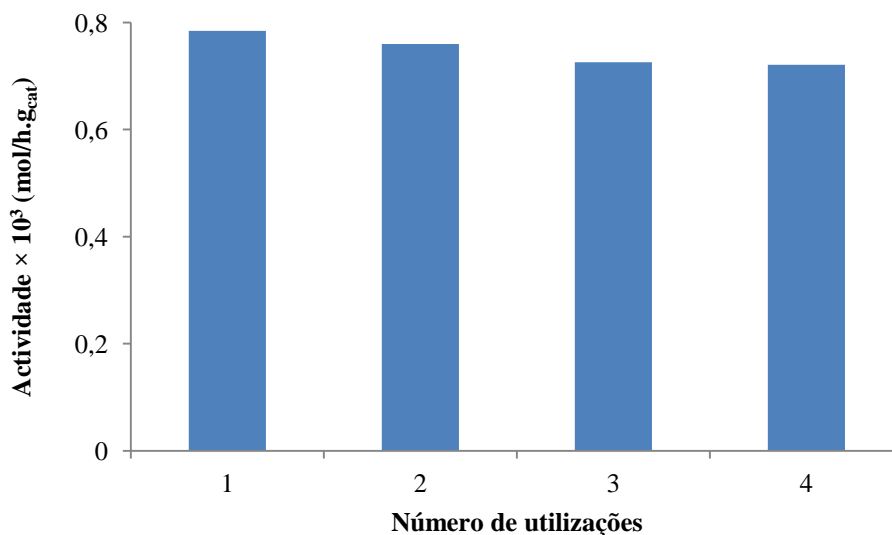


Figura 2.10 – Actividade inicial do zeólito beta na hidratação do canfeno em quatro ensaios consecutivos.

2.1.4 Modelação cinética

Elaborou-se um modelo cinético para a hidratação do canfeno, assumindo-se um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood em que o passo controlador é a reacção de superfície e o esquema reaccional mostrado na figura 2.11, assumindo-se também pseudo reacções elementares de pseudo primeira ordem, entre as diferentes pseudo espécies químicas consideradas: C representa canfeno, HC representa hidrato de canfeno, I representa isoborneol e O a soma de todas as outras espécies formadas.

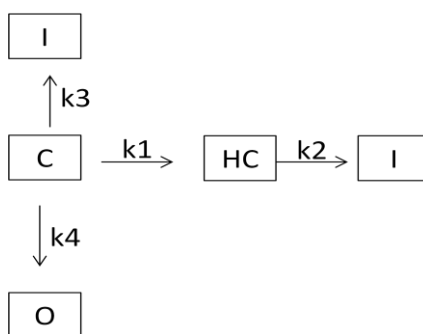


Figura 2.11 – Esquema de reacções em paralelo proposto para a hidratação do canfeno.

O mecanismo proposto admite que os reagentes adsorvem nos centros activos do catalisador, formando complexos de superfície que, por sua vez, dão origem aos produtos. Assim durante o processo de adsorção, a fracção superficial activa do catalisador, que está ocupada, tem de ser considerada.

Com base nestas condições, as velocidades de reacção das reacções pseudo-elementares são expressas como:

$$r_1 = k_1 \theta_C \quad (1)$$

$$r_2 = k_2 \theta_{HC} \quad (2)$$

$$r_3 = k_3 \theta_C \quad (3)$$

$$r_4 = k_4 \theta_C \quad (4)$$

em que k_1 , k_2 , k_3 , e k_4 são as constantes cinéticas das reacções 1, 2, 3 e 4 respectivamente e θ_C e θ_{HC} representam as fracções de centros activos do catalisador ocupados pelo canfeno e pelo hidrato de canfeno, respectivamente:

$$\theta_i = \frac{K_i C_i}{1 + K_C C_C + K_{HC} C_{HC} + K_I C_I + K_O C_O}, \quad (i = C, HC) \quad (5)$$

Para um reactor descontínuo, as equações de balanço molar podem ser descritas como:

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{W}{V} (-r_1 - r_3 - r_4) \quad (6)$$

$$\frac{dC_{HC}}{dt} = \frac{W}{V} (r_1 - r_2) \quad (7)$$

$$\frac{dC_I}{dt} = \frac{W}{V} (r_2 + r_3) \quad (8)$$

$$\frac{dC_O}{dt} = \frac{W}{V} (r_4) \quad (9)$$

onde W é a massa de catalisador usada na reacção e V é o volume da mistura reaccional.

O modelo desenvolvido foi ajustado aos valores experimentais, com base no método de Euler, apresentando-se na figura 2.12 os ajustes obtidos pelo modelo, aos valores experimentais, onde as linhas representam as concentrações calculadas.

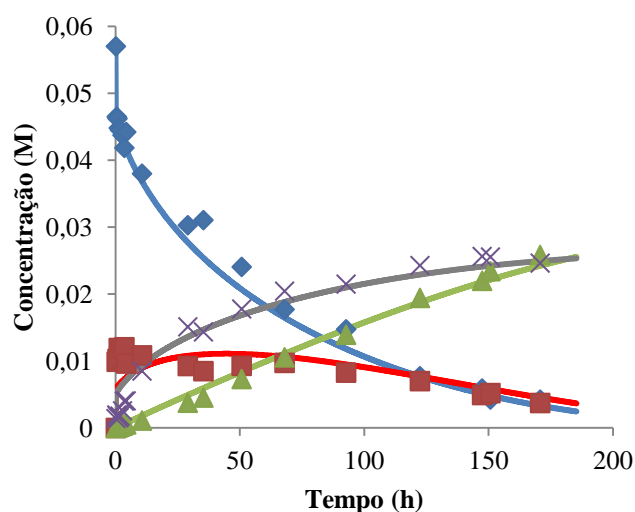


Figura 2.12 – Perfis de concentração do canfeno (◆), hidrato de canfeno (■), isoborneol (▲) e outros (×) na presença do zeólito beta. Ajuste do modelo cinético (linhas) aos pontos experimentais.

Os parâmetros do modelo calculados são apresentados na tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Modelação da hidratação do canfeno sobre o zeólito beta. Valores dos parâmetros obtidos por ajuste do modelo aos dados experimentais.

Parâmetros	
k_1 (mol/g·h)	0,15
k_2 (mol/g·h)	$4,2 \times 10^{-5}$
k_3 (mol/g·h)	-
k_4 (mol/g·h)	0,13
K_C (dm ³ /mol)	1,8
K_{HC} (dm ³ /mol)	13000
K_I (dm ³ /mol)	2000
K_O (dm ³ /mol)	-

Estes resultados sugerem uma fortíssima adsorção dos álcoois nos centros activos do zeólito, em particular do hidrato de canfeno, e uma muito fraca adsorção dos hidrocarbonetos. Os resultados da modelação parecem também indicar que não há formação de isoborneol directamente do canfeno, sendo aquele álcool unicamente formada a partir do hidrato de canfeno. Contudo, verifica-se um mau ajuste da curva calculada para a pseudo-espécie “Outros” aos pontos iniciais. Este mau ajuste sugere que na formação desta pseudo-espécie está provavelmente envolvido um mecanismo diferente, talvez homogéneo, envolvendo a transmissão de protões pelas moléculas de água presentes na mistura reaccional.

2.1.5 Conclusões

O zeólito beta preparado com uma razão Si/Al de 40 apresenta o difratograma de raios X típico deste material. O zeólito beta foi utilizado como catalisador sólido ácido na reacção de hidratação do canfeno. Os produtos principais da reacção foram o hidrato de canfeno e isoborneol, tendo sido também formado alguns subprodutos como o terpinoleno e o α -terpineol. Com o objectivo de otimizar a composição do solvente na reacção de hidratação do canfeno, foram realizados ensaios em que se variaram as percentagens de água e de acetona. Observou-se que os melhores valores de conversão, actividade e selectividade para o isoborneol (42 % a 93 % de conversão) foram obtidos na reacção efectuada com acetona aquosa (1:1 v/v). O catalisador perde alguma actividade inicial, no entanto ao fim da terceira utilização parece estabilizar. Desenvolveu-se um modelo cinético simples cujo ajuste aos pontos experimentais permite concluir da existência de uma forte adsorção dos álcoois formados, isoborneol e hidrato de canfeno, nos centros activos do catalisador, sendo essa adsorção especialmente forte no caso do hidrato de canfeno. Os resultados da modelação sugerem ainda que o hidrato de canfeno é intermediário na formação do isoborneol, não havendo formação directa deste álcool a partir do canfeno.

2.2 Hidratação de canfeno na presença do ácido dodecamolibdofosfórico (HPMo) encapsulado nas supercavidades do zeólito NaUSY

2.2.1 Introdução

Tendo em consideração os pressupostos da química “verde”, a utilização de heteropoliácidos, como catalisadores apresenta diversas vantagens, tais como: acidez elevada (acidez de Brönsted) actividade catalítica elevada, disponibilidade comercial e grande estabilidade oxidativa e térmica (Kozhevnikov, 2007 ; Zhu, 2010a ; Zhu, 2010b).

Os heteropoliácidos são polioxometalatos, aniões que se podem estruturalmente visualizar como agregados obtidos a partir da condensação de poliedros metal-oxigénio, MO_x : octaedros, bipirâmides pentagonais ou bipirâmides quadrangulares, em que M está deslocado da posição central do poliedro em direcção aos oxigénios não partilhados (Zhu, , 2010a ; Gamelas, 2003). A literatura disponibiliza muita informação sobre a síntese e estrutura de heteropoliácidos. Entre os mais estudados estão os heteropoliácidos baseados nos aniões de Keggin com uma simetria tetraédrica e fórmula geral $X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$, em que X é o átomo central (P^V , As^V , Si^{IV} , Fe^{III} , entre outros heteroátomos) e M representa o átomo coordenado (Mo^{IV} , W^{VI}) (Zhu, 2010a ; Gamelas 2003 ; Dias 2006). Estes, têm sido muito estudados quanto às suas propriedades físico-químicas e catalíticas, tendo tido grande aplicação como catalisadores de oxidação (El Ali 1989 ; Kozhevnikov, 1998) e como catalisadores ácidos em síntese orgânica (Kozhevnikov, 2003 ; Timofeeva, 2003 ; da Silva 2003).

Apesar das grandes vantagens apresentadas pelos heteropoliácidos (HPAs) baseados nos aniões de Keggin, estes compostos apresentam solubilidade elevada em meios polares, estabilidade térmica baixa e dificuldades de separação da mistura reaccional (Timofeeva, 2003 ; Pito, 2010 ; Kozhevnikov, 1998). Estes problemas podem ser evitados através da heterogeneização dos HPAs em suportes sólidos tais como sílica (Caetano, 2008), sílicas mesoestruturadas (Marme, 1998 ; Dias, 2006), carvões activados (Dupont, 1995 ; Chimienti, 2001), zeólitos (Mukai, 1997 ; Haber, 2003) e polímeros (Castanheiro, 2003 ; Castanheiro, 2005). Após a sua heterogeneização, os HPAs suportados podem ser usados como catalisadores sólidos ácidos apresentando acidez de Brönsted e são muito mais fortes do que os ácidos sólidos convencionais tais como a sílica-alumina amorfa e os zeólitos HX e HY. A força ácida decresce na seguinte ordem: ácido tungstofosfórico (HPW) > ácido tungstosilícico (HSiW) > ácido molibdofosfórico (HPMo) > ácido molibdosilícico (HSiMo) (Kozhevnikov, 1998).

No campo dos monoterpenos, os heteropoliácidos têm sido utilizados como catalisadores, quer em fase homogénea, quer em fase heterogénea. Da Silva et al. estudaram a reacção de hidratação e de acetoxilação do canfeno na presença de HPW num sistema homogéneo e num sistema heterogéneo sendo o isoborneol e o acetato de isobornilo, os principais produtos da reacção. O HPW mostrou ser mais activo do que os catalisadores convencionais (da Silva, 2003). Kozhevnikov et al., (Kozhevnikov, 1997) também estudaram a hidratação e acetoxilação do dehidromirceno com HPW em vários sistemas, homogéneo, bifásico e heterogéneo, suportando o HPW em SiO₂. O HPW, nestas condições também demonstrou ser mais activo do que os catalisadores convencionais.

Neste capítulo estuda-se a hidratação do canfeno em acetona aquosa (1:1) (v/v) a 323 K, na presença do ácido molibdofosfórico encapsulado no zeólito USY, como catalisador sólido ácido.

2.2.2 Condições experimentais

2.2.2.1 *Preparação do catalisador*

O NaUSY foi preparado a partir do zeólito NaY de partida (Aldrich). Como a estrutura do zeólito NaY contém átomos de alumínio que podem acelerar a decomposição dos heteropoliácidos ou perturbar a formação de aniões de HPAs, devido à sua basicidade (Anandan, 2003), torna-se importante efectuar uma desaluminação prévia. A desaluminação do zeólito foi conseguida através de três tratamentos hidrotérmicos a 903, 933 e 988 K, respectivamente, durante 3 h cada sob vapor de água (100 %). Antes e após cada tratamento, a amostra de zeólito foi permutada com uma solução aquosa de NH₄NO₃ (2M) (Aldrich) a 353 K, lavada com água destilada e seca a 393 K. As espécies de átomos de alumínio extra-rede foram lixiviadas lavando a amostra com HCl (2M) (Riedel-de-Haën) a 353 K durante 4 h. O zeólito foi permutado mais uma vez com NH₄NO₃, calcinado a 234 K/min até aos 823 K, mantendo-se a esta temperatura durante 3 h. De seguida efectuou-se nova permuta para a forma sódica através de três tratamentos com NaCl (2M) (Fluka) a 353 K. O material foi lavado com água destilada e finalmente seco a 393 K durante a noite.

A encapsulação do HPMo nas supercavidades do zeólito NaUSY foi efectuada de acordo com a metodologia proposta por Mukai et al. (Mukai, 1997). Tipicamente 2,0 g de NaUSY e 7,2 g de óxido de molibdénio (VI) (Merck) foram suspensos em água destilada (70 mL). Esta mistura foi agitada durante 24 h à temperatura ambiente, após o que se adicionou 0,48 g de ácido fosfórico (Merck). A mistura foi agitada por mais 3 h a 368 K. O material sintetizado, designado por HPMo@USY foi

filtrado e seco a 383 K. O catalisador foi lavado com água quente diversas vezes, filtrado e seco a 383 K.

2.2.2.2 *Caracterização do catalisador e dos zeólitos*

A caracterização textural foi baseada na isotérmica de adsorção-dessorção de azoto a 77 K, num aparelho Micromeritics ASAP 2010 V1.01 B, de forma semelhante à referida anteriormente. A amostra foi desgaseificada a 423 K até se atingir um vácuo de aproximadamente 5×10^{-3} mmHg durante cerca de 24 h.

Os difratogramas de raios X (XRD) dos materiais foram obtidos num difratómetro Rigaku Miniflex II Desktop. O catalisador foi analisado fazendo-se incidir um feixe de radiação monocromática (30 kV, 15 mA) com um comprimento de onda correspondente à linha $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e um varrimento de 2θ entre 5° e 40° a uma velocidade de $5^\circ/\text{min}$.

A quantidade total de átomos de silício e de alumínio e a quantidade de Mo no zeólito foi determinada dissolvendo o zeólito (10 mg) numa mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$ 1:1 (v/v), posteriormente diluída em água desionizada até perfazer um volume de 50 mL. A solução obtida foi analisada por espectroscopia de emissão de plasma (ICP), realizada num aparelho Jobin-Yvon ULTIMA.

Os espectros de infravermelho foram efectuados num aparelho Perkin-Elmer FT-IR Spectrum 1000, numa gama de 400 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} , incorporando-se a amostra numa pastilha de KBr.

2.2.2.3 *Estudos reaccionais*

O catalisador HPMo@USY preparado foi utilizado como catalisador sólido ácido na síntese do isoborneol a partir do canfeno de forma semelhante à referida anteriormente. O reactor foi carregado com 114 mL de uma solução de acetona (50 % v/v,) e 0,480 g de catalisador. A mistura foi agitada a 323 K e à pressão atmosférica. As reacções iniciaram-se com a adição de 1,02 g (7,46 mmol) de canfeno.

2.2.3 Resultados e discussão

2.2.3.1 Caracterização do catalisador e dos zeólitos

A determinação da quantidade de silício e alumínio existente nas amostras do catalisador e do zeólito NaUSY foi efectuada por ICP (tabela 2.6). Verifica-se que a razão Si/Al aumenta após a desaluminação indicando que este processo foi bem-sucedido. O ligeiro aumento da razão Si/Al do zeólito NaUSY, após a encapsulação do HPMo, poderá ser uma indicação de ter ocorrido lixiviação de espécies de alumínio extra-rede ainda existentes.

Tabela 2.6 – Características físico-químicas dos zeólitos e do catalisador: razão Si/Al (total), quantidade de HPMo encapsulado no zeólito USY e concentração de centros ácidos.

Amostra	Si/Al ^a	Quantidade de HPMo ^a (gHPMo/gzeólito)	Concentração dos centros ácidos (mmol _{H+} /g)
NaY	1,8	-	-
NaUSY	28,1	-	-
HPMo@USY	29,6	0,048	1,64

^a ICP

Na tabela 2.7 são apresentados os dados da caracterização textural (S_{BET} , S_{ext} , V_{mic}) da amostra parente de USY e do catalisador HPMo@USY. A área específica foi determinada pelo modelo BET enquanto que a área superficial microporosa e mesoporosa e o volume de microporos foram determinadas pelo método t , usando uma isotérmica padrão para a adsorção de N_2 a 77 K em sílica, proposta por Greeg e Sing (Greeg, 1982). Observa-se uma diminuição da área BET do catalisador em relação à amostra NaUSY parente, o que constitui um indício do sucesso da encapsulação do HPMo. Estes resultados foram também observados por outros autores (Mukai, 1997 ; Ferreira, 2009).

Tabela 2.7– Caracterização do zeólito USY e do catalisador: área específica (S_{BET}), área superficial externa (S_{ext}), volume de microporos (V_{mic}).

Amostra	S_{BET} (m ² g ⁻¹) ^a	S_{ext} (m ² g ⁻¹) ^b	V_{mic} (cm ³ g ⁻¹) ^b
NaY	837	9	0,345
USY	232	54	0,070
HPMo@USY	158	43	0,043

^a Modelo BET

^b Método t

Os espectros de FTIR dos materiais USY parente e HPMo@USY são apresentados na figura 2.13. O espectro do catalisador HPMo@USY mostra três bandas características dos aniões de Keggin. A banda a $954\text{--}975\text{ cm}^{-1}$ deve-se a vibrações Mo=O (oxigênio terminal). As bandas a $869\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ e $785\text{--}810\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às vibrações das ligações Mo-O-Mo dos oxigénios partilhados em esquina e em ângulo, respectivamente (Mukai, 1997). Estas bandas não aparecem no espectro do USY parente, indicando não só o sucesso da encapsulação do HPMo nas supercavidades do zeólito USY, mas também a conservação da estrutura Keggin após a encapsulação.

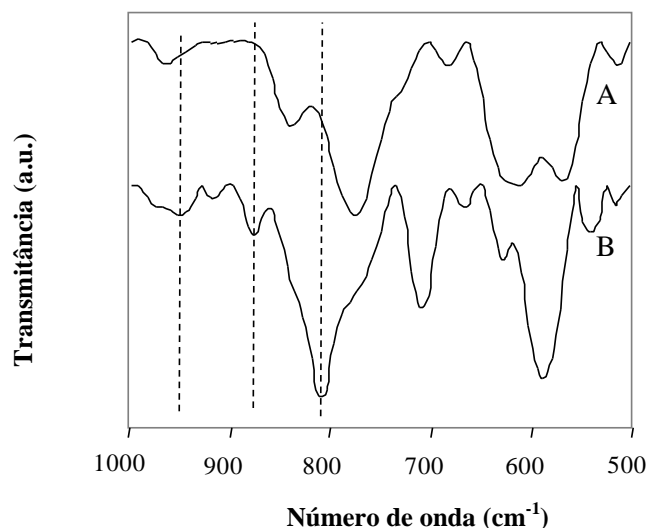


Figura 2.13 – Espectros de FTIR de USY parente (A) e HPMo@USY (B).

As linhas a tracejado indicam as bandas a $954\text{--}975\text{ cm}^{-1}$, $869\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ e $785\text{--}810\text{ cm}^{-1}$ atribuídas às vibrações Mo=O (oxigênio terminal), e às vibrações das ligações Mo-O-Mo (oxigênio partilhado em esquina) e Mo-O-Mo (oxigênio partilhado em ângulo), respectivamente.

Os difratogramas de raios X do suporte e do catalisador preparado são mostrados na figura 2.14. No difratograma do catalisador não se observam picos atribuídos ao HPMo. O difratograma do catalisador é semelhante ao do zeólito NaUSY, indicando que o HPMo encapsulado no USY se encontra bastante disperso nas supercavidades do zeólito, não se conseguindo identificar a sua estrutura por XRD (Tran, 2005). Os difratogramas de raios X dos catalisadores são semelhantes ao difratograma do zeólito USY, sugerindo que a estrutura de zeólito não sofreu grande alteração após a imobilização do heteropoliácido.

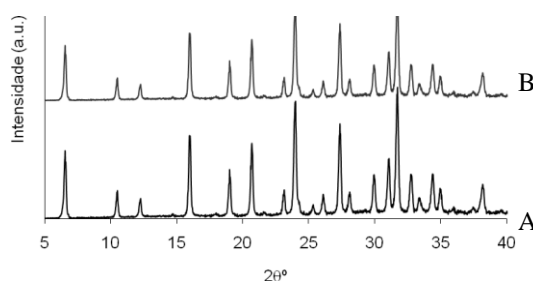


Figura 2.14 – XRD de USY (A) e HPMo@USY (B).

2.2.3.2 *Estudos reacionais*

Os produtos principais da reacção de hidratação do canfeno na presença do catalisador HPMo@USY são o hidrato de canfeno e o isoborneol. A figura 2.15 mostra a evolução da conversão do canfeno em função do tempo. É notório o aumento da conversão, atingindo-se uma conversão de 75 %, após 110 h de reacção.

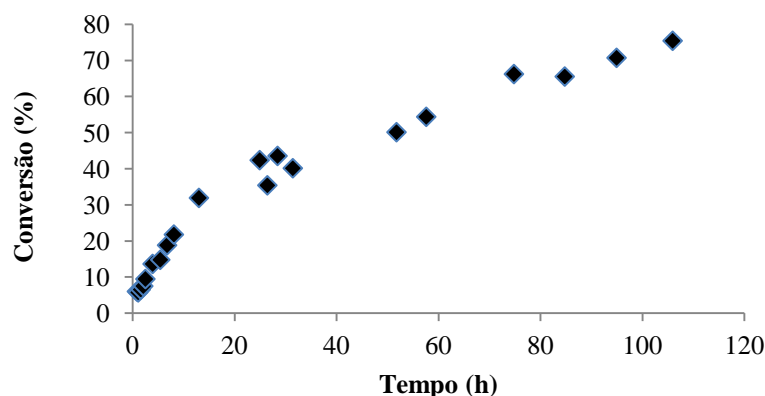


Figura 2.15 – Conversão do canfeno em função do tempo.

A figura 2.16 mostra a dependência da selectividade para o hidrato de canfeno e para o isoborneol com a conversão de canfeno. Os perfis de selectividade são semelhantes aos verificados com na reacção conduzida na presença do zeólito beta, notando-se também o aumento da selectividade para o isoborneol a partir dos 35 % de conversão.

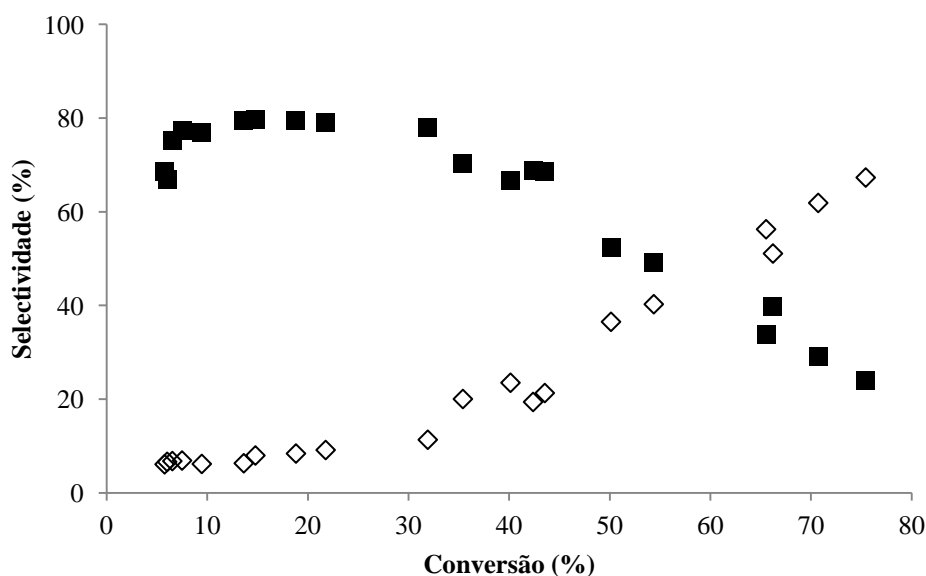


Figura 2.16 – Selectividade para o isoborneol e para o hidrato de canfeno em função da conversão.

◇ - Isoborneol, ■ - Hidrato de canfeno.

A tabela 2.8 mostra os valores da conversão obtidos no tempo máximo de reacção do canfeno, da actividade (expressa como velocidade máxima de reacção, calculada através do declive máximo da recta tangente à curva cinética do canfeno) e da selectividade para o isoborneol no tempo máximo de reacção.

Tabela 2.8 – Conversão no tempo máximo de reacção, actividade inicial e selectividade para o isoborneol.

Catalisador	X (%)	Actividade inicial ^a (mol/h.g _{HPMo@USY})	Selectividade ^b (%)
HPMo@USY	75	$3,78 \times 10^{-4}$	67,3

^a Calculada através do declive máximo da curva cinética do canfeno;

^b Selectividade para o isoborneol no tempo máximo de reacção.

Em comparação com o zeólito beta, apesar da actividade ser inferior, a conversão ao mesmo tempo de reacção (~105 h) é idêntica enquanto que a selectividade para o isoborneol é superior, quando se utiliza o HPMo. O valor da selectividade para o isoborneol a 75 % de conversão passa de 29 % na reacção catalisada pelo zeólito beta para 67 % na presença do HPMo@USY. Ao mesmo tempo, os valores da selectividade para outros produtos formados são bastante inferiores.

2.2.4 Modelação cinética

A figura 2.17 mostra os ajustes obtidos pelo modelo desenvolvido na secção 2.1.4, aos valores experimentais.

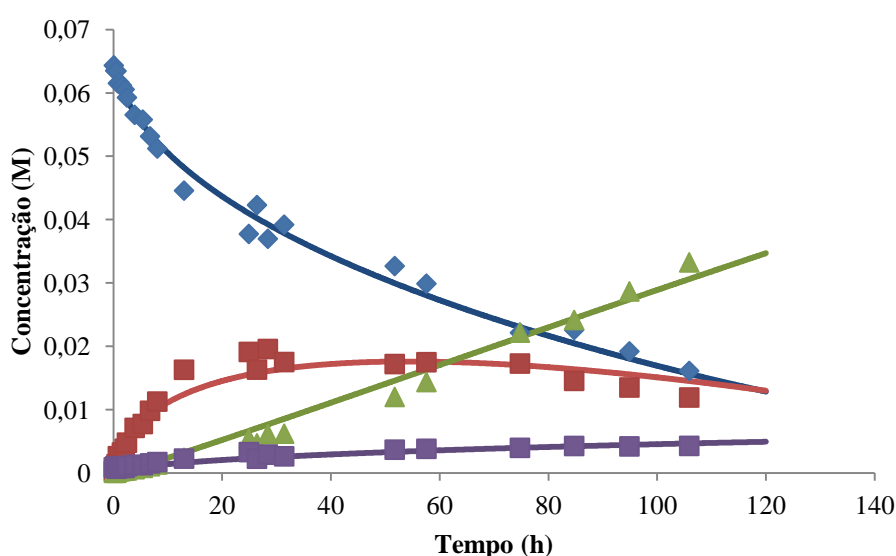


Figura 2.17 – Perfis de concentração do canfeno (◆), hidrato de canfeno (■), isoborneol (▲) e outros (■) na presença do HPMo@USY. As linhas representam as concentrações calculadas pelo modelo cinético.

Os parâmetros do modelo calculados são apresentados na tabela 2.9.

Tabela 2.9 – Modelação cinética da hidratação do canfeno sobre o HPMo@USY. Valores dos parâmetros obtidos por ajuste do modelo aos dados experimentais.

Parâmetros	
k_1 (mol/g·h)	0,009
k_2 (mol/g·h)	$8,044 \times 10^{-5}$
k_3 (mol/g·h)	-
k_4 (mol/g·h)	$9,323 \times 10^{-4}$
K_C (dm ³ /mol)	2,302
K_{HC} (dm ³ /mol)	427,6
K_I (dm ³ /mol)	-
K_O (dm ³ /mol)	-

Os resultados da modelação sugerem, também neste caso, uma mais forte adsorção do hidrato de canfeno nos centros activos do catalisador, relativamente aos outros componentes da mistura reaccional, embora essa adsorção seja substancialmente mais fraca que a calculada na reacção catalisada pelo zeólito beta. Os resultados do modelo sugerem também, identicamente ao observado com o zeólito beta, que o hidrato de canfeno é intermediário na formação do isoborneol, não sendo significativa a formação deste álcool directamente do canfeno.

2.2.5 Conclusões

O ácido dodecamolibdofosfórico (HPMo) foi encapsulado nas supercavidades do zeólito USY. O sucesso da encapsulação foi confirmado por ICP, FTIR e XRD. O HPMo encapsulado no zeólito USY foi utilizado como catalisador sólido ácido na hidratação do canfeno. Em contraste com o zeólito beta, o HPMo@USY permite obter maiores valores de selectividade para o isoborneol, apesar da actividade ser inferior. O ajuste aos pontos experimentais, do modelo cinético desenvolvido na secção

2.1.4, que, à semelhança do observado na reacção catalisada pelo zeólito beta, o isoborneol é formado a partir do hidrato de canfeno e não directamente do canfeno. Os resultados da modelação cinética sugerem ainda que, embora o hidrato de canfeno seja o composto mais fortemente adsorvido nos centros activos do catalisador, essa adsorção é substancialmente mais fraca do que a observada com o zeólito beta.

2.3 Hidratação de canfeno na presença de carvões activados sulfonados

2.3.1 Introdução

A superfície dos carvões activados pode ser modificada, possibilitando a preparação de materiais com uma grande variedade de grupos funcionais. Na preparação de catalisadores sólidos ácidos fortes factores como a acessibilidade aos centros activos (Szymański, 2002), a quantidade e natureza dos grupos funcionais são bastante importantes, por influenciarem não só a força ácida do catalisador, mas também o balanço hidrofílico/hidrofóbico da superfície do carvão (Valente, 2003 ; Szymański, 2002). Como os grupos carboxílicos são, em geral, grupos ácidos fracos, o aumento do número de grupos carboxílicos implica geralmente uma diminuição da força ácida, pelo que a utilização de carvões sulfonados torna-se mais vantajosa pelo facto dos grupos sulfónicos serem muito mais fortes que os carboxílicos.

No domínio dos terpenos, os carvões têm sido usados em diversas reacções. A oxidação do cis-pinano foi realizada, com sucesso, usando carvão activado como suporte catalítico de complexos de ftalocianinas de ferro (Valente, 2003). Encarnação et al. também estudaram a polimerização do α -pineno usando óxido de vanádio suportado em carvão activado (Encarnação, 2003).

Apesar da grande utilização do carvão activado como suporte catalítico, devido à sua estabilidade química, elevada área superficial e baixo custo, encontram-se na literatura poucos estudos sobre a sua sulfonação e utilização como catalisadores sólidos ácidos em reacções de catálise ácida. (Kitano, 2009 ; Hara, 2004 ; Liu, 2010).

O carvão activado sulfonado é geralmente sintetizado através da oxidação do carvão activado com ácido sulfúrico, obtendo-se grupos ácidos sulfónicos na superfície (figura 2.18).

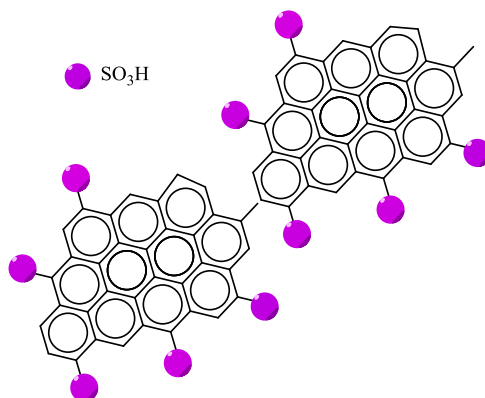


Figura 2.18 – Funcionalização da superfície do carvão activado com grupos sulfónicos.

Neste capítulo, estuda-se a reacção de hidratação do canfeno em acetona aquosa (1:1) (v/v) a 323 K, na presença de carvões activados sulfonados. Com o objectivo de modificar o balanço hidrofílico/hidrofóbico, as amostras de carvão activado foram submetidas a diferentes tratamentos de oxidação previamente aos tratamentos com ácido sulfúrico fumante.

2.3.2 Condições experimentais

2.3.2.1 *Preparação dos catalisadores*

Os catalisadores utilizados neste trabalho foram todos preparados in situ recorrendo a diversos tratamentos de oxidação.

As amostras dos catalisadores foram preparadas a partir de carvão activado comercial NORIT GAC 1210. Foram preparados três amostras sujeitas a tratamentos diferentes do carvão inicial (C_{in}):

C1 – C_{in} foi agitado durante 1 h à temperatura ambiente com HNO_3 (Aldrich) 5M (1 g de carvão/20 mL de solução de HNO_3), seguido de lavagem até pH neutro.

C2 – C_{in} foi agitado durante 1 h à temperatura ambiente com H_2O_2 (Riedel-de-Haën) 5M (1 g de carvão/20 mL de solução de H_2O_2). A amostra foi de seguida lavada até à obtenção de teste de peróxidos negativo.

C3 – Tratamento de C_{in} com fluxo de 150 mL/min de N_2O a 773 K durante 1 h.

Após os tratamentos, todas as amostras de carvões foram secas a 363 K durante a noite e posteriormente sujeitas a uma reacção de sulfonação com ácido sulfúrico fumante (Merck) a 363 K durante 24 h, após o qual foram dispersas em água destilada até pH neutro e secas a 363 K, durante a noite. Os catalisadores foram armazenados num exsiccador, sob atmosfera inerte.

2.3.2.2 Caracterização dos catalisadores

A caracterização textural dos materiais preparados foi obtida através da adsorção-dessorção física de azoto a 77 K num aparelho Micromeritics ASAP 2010 V1.01 B, de forma semelhante à referida anteriormente. As amostras foram desgaseificadas a 423 K durante cerca de 24 h.

O valor de PZC dos catalisadores foi determinado medindo-se o valor de pH de suspensões de 25 mL de água desionizada por grama de carvão, após 48 h de agitação.

As amostras foram caracterizadas por análise elementar de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre, usando um analisador automático Thermo Finnigan-CE Instruments, modelo Flash EA 1112 CHNS Series.

Com o objectivo de caracterizar e quantificar os diferentes grupos funcionais existentes nas amostras, as mesmas foram caracterizadas por dessorção a temperatura programada e espectroscopia de massa (TPD-MS) utilizando-se um aparelho de TPD/TPR 2900 da Micromeritics, equipado com um micro-reactor de quartzo em forma de U, de leito fixo. Este aparelho encontra-se ligado a um aparelho GCMS (FISONS MD800), permitindo a análise contínua dos gases libertados, CO (m/z 28), CO₂ (m/z 44) e SO₂ (m/z 64). Antes de cada análise, a amostra de carvão (~50 mg) foi colocada no micro-reactor e desgaseificada a 393 K, sob uma atmosfera de He, durante a noite. As amostras foram aquecidas a 10 K/min até aos 1273 K em He (25 cm³/min, 0,1 MPa).

2.3.2.3 Estudos reaccionais

Os catalisadores preparados foram utilizados como catalisadores sólidos ácidos na reacção de hidratação do canfeno de forma semelhante à referida anteriormente.

2.3.3 Resultados e discussão

2.3.3.1 Caracterização dos catalisadores

Todas as isotérmicas de adsorção-dessorção das amostras de carvão são do tipo I (figura 2.19), de acordo com a classificação IUPAC, características de carvões microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, apresentando uma pequena histerese tipo H4, associada a poros estreitos em fenda (Figueiredo, 1989).

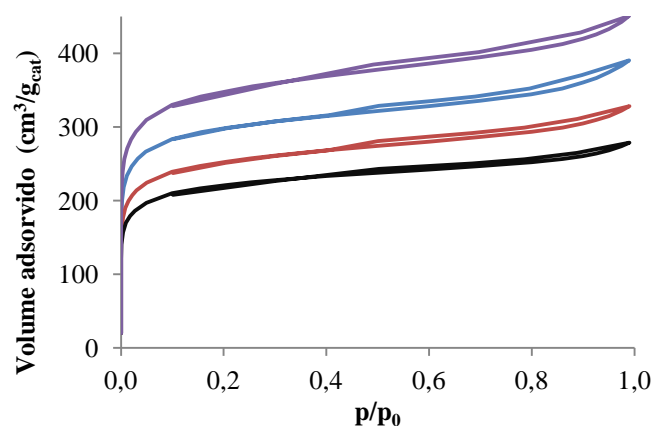


Figura 2.19 – Isotérmicas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K do carvão activado comercial NORIT GAC 1210 (—), do carvão tratado com HNO_3 5M (—), do carvão tratado com H_2O_2 (—) e do carvão tratado com NO_2 (—).

Na tabela 2.10 apresentam-se os valores do PZC, os valores da área específica (S_{BET}), da área superficial externa (S_{ext}), correspondente à soma da área superficial de macroporos e mesoporos, da área de microporos (S_{mic}) e do volume total de poros.

Tabela 2.10 – Caracterização dos carvões sulfonados: PZC, área específica (S_{BET}), área superficial externa (S_{ext}), área de microporos (S_{mic}) e volume total de poros (V_p).

Amostra	PZC	S_{BET}^a ($m^2 g^{-1}$)	S_{ext}^b ($m^2 g^{-1}$)	S_{mic} ($m^2 g^{-1}$)	V_p^b ($cm^3 g^{-1}$)
C_{in}	9,98	1037	313	724	0,600
C1 (HNO_3)	4,23	1121	212	909	0,465
C2 (H_2O_2)	4,79	1127	249	878	0,485
C3 (N_2O)	5,27	1257	148	1109	0,531

^aModelo BET

^bMétodo t

A área superficial externa e o volume total de poros diminuem após os tratamentos químicos (amostra C1 e C2) e térmicos (amostra C3) e respectiva sulfonação do carvão activado.

Na tabela 2.11 apresentam-se os valores da percentagem de C, H, N e S obtidos por análise elementar. A percentagem de O foi determinada por diferença. As razões S/C das amostras são também apresentadas. Com base nos resultados obtidos, verifica-se que os tratamentos a que as amostras foram sujeitas, permitem a introdução de uma maior quantidade de grupos oxigenados, uma vez que as percentagens de oxigénio dos catalisadores são superiores às do carvão de partida. A amostra tratada com ácido nítrico e posteriormente tratada com ácido sulfúrico fumante (C1) apresenta a maior quantidade de grupos oxigenados.

Tabela 2.11 – Análise elementar das amostras de catalisador.

Amostra	C %	H %	N %	S %	O %	S/C
C _{in}	90,3	0,38	0,38	0,41	8,7	0,0045
C1 (HNO ₃)	82,1	0,66	0,53	0,93	15,8	0,0013
C2 (H ₂ O ₂)	85,1	0,59	0,36	0,77	13,2	0,0090
C3 (N ₂ O)	84,2	0,49	0,35	1,01	14,0	0,0120

A superfície dos carvões activados contém diversos grupos funcionais que contêm oxigénio, nomeadamente, grupos carboxílicos, carbonilos, anidrido, fenóis, quinonas, lactonas e éteres (Figueiredo, 1999), para além dos grupos sulfónicos. Estes grupos funcionais podem ser quantificados e caracterizados por diversas técnicas, entre as quais a técnica de TPD. Durante a dessorção a temperatura programada, os grupos funcionais presentes na superfície decompõem-se com o aumento da temperatura, numa atmosfera inerte, originando a libertação de CO e/ou CO₂ (Boehm, 2002), num determinado intervalo de temperatura. Quanto ao SO₂, admite-se que seja proveniente da decomposição dos grupos enxofre-oxigénio.

Uma forma de se obter uma estimativa da quantidade de cada grupo funcional consiste em desconvulvar os perfis de TPD. Apesar de não existir um consenso geral na literatura, no que diz respeito à atribuição dos picos de TPD, uma vez que as temperaturas dos picos podem ser afectadas pela textura porosa do material, pela velocidade de aquecimento ou pela geometria do sistema experimental, podem-se estabelecer algumas suposições (Figueiredo, 1999):

- Cada grupo de anidrido carboxílico decompõe-se originando uma molécula de CO e outra de CO₂, pelo que as curvas correspondentes a CO ou CO₂ libertados da decomposição destes grupos saem praticamente à mesma temperatura (Bleda-Martínez, 2006), embora, principalmente no caso de amostras mais oxidadas, se verifique algum desvio devido à readsorção de CO (Figueiredo, 1999 ; Szymanski, 2002 ; Aksoylu, 2001);
- O perfil de CO₂ é geralmente decomposto em duas contribuições correspondendo a ácidos carboxílicos (a temperaturas mais baixas) e a lactonas (temperaturas mais elevadas), para além dos anidridos. No entanto a cerca de 1150 K surge ainda um pico devido a reacções secundárias de CO com outros grupos contendo oxigénio (Bleda-Martínez, 2006);
- Os perfis de CO incluem as contribuições de fenóis, grupos carbonilo, quinonas e éteres.

A tabela 2.12 resume os produtos de decomposição de cada grupo funcional oxigenado e os respectivos intervalos de temperatura.

Tabela 2.12 – Decomposição de grupos funcionais contendo oxigénio por TPD (Figueiredo, 1999).

Grupo funcional	Produtos de decomposição	T _{min} de decomposição (K)	T _{max} de decomposição (K)
Ácido carboxílico	CO ₂	523 373 473	523 673 573
Lactona	CO ₂	900 623 463	900 673 923
Fenol	CO	873	973
Carbonilo	CO	973 1073	1253 1173
Anidrido carboxílico	CO + CO ₂	873 900 623	873 900 673
Éter	CO	973	973
Quinona	CO	973 1073	1253 1173

Para efectuar a desconvolução das bandas de TPD, recorre-se, como proposto na literatura (Figueiredo 1999 ; Nevskaia, 1999) a uma distribuição Gaussiana do tipo:

$$F_i = NO_i \times \left(\frac{1}{S_i \times \sqrt{2 \times \pi}} \right) \times \exp \left(-\frac{1}{2} \times \frac{(T - T_{mi})^2}{S_i} \right)$$

em que T_{mi} é a temperatura máxima do pico (K), S_i corresponde à largura do pico a meia altura (K) e NO_i é a área do pico. Neste modelo a variável dependente é a temperatura (T) e a variável independente é o caudal do gás libertado F_i .

A quantidade total de CO, CO₂ e SO₂ libertados é igual à soma das quantidades do gás libertado devido à decomposição dos diferentes grupos funcionais à superfície que originam esse gás:

$$F_{CO} = \sum_i F_{CO_i}$$

$$F_{CO_2} = \sum_j F_{CO_{2j}}$$

$$F_{SO_2} = \sum_k F_{SO_{2k}}$$

em que i, j e k representam o número de grupos funcionais que originam CO, CO₂ e SO₂, respectivamente.

Na figura 2.20 apresentam-se os perfis de dessorção de CO_2 , de CO e de SO_2 do catalisador C1, bem como os perfis de CO_2 e SO_2 das amostras C2 e C3 e as respectivas curvas de desconvolução.

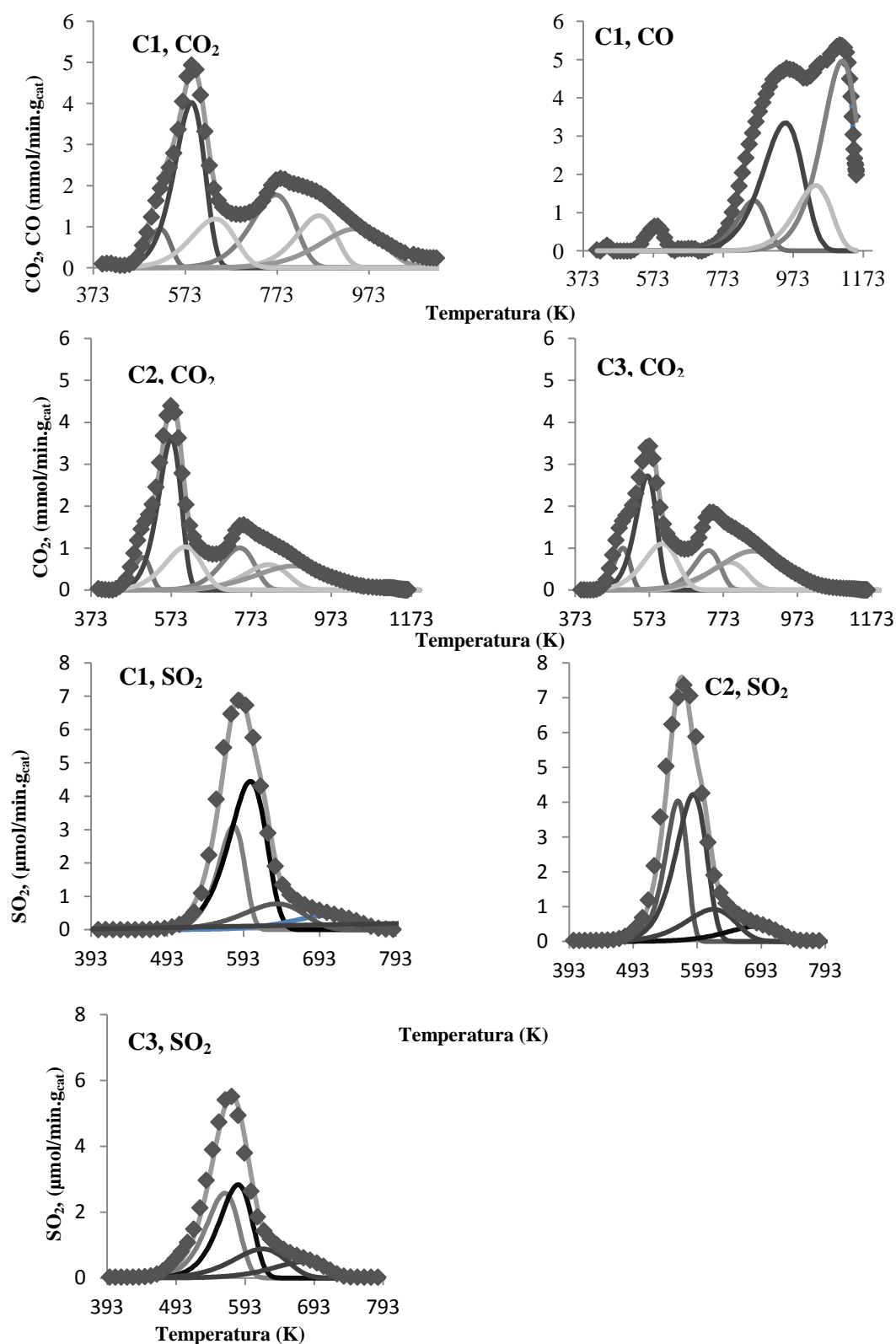


Figura 2.20 – Perfis de TPD de CO, CO_2 e SO_2 das amostras C1, C2 e C3, com as respectivas curvas de desconvolução.

A composição da superfície dos carvões foi estimada por integração das bandas de desconvolução por aplicação da função de Gauss descrita atrás (tabela 2.13).

Tabela 2.13 – Composição em grupos ácidos, da superfície dos carvões, calculada a partir da desconvolução dos perfis de TPD ($\mu\text{mol/g}$).

Catalisador	Grupos Carboxílicos			Centros sulfônicos
	Livres	Anidridos	Totais	
C1 (HNO_3)	1,30	0,34	1,64	1,09
C2 (H_2O_2)	1,12	0,22	1,34	1,15
C3 (N_2O)	1,00	0,23	1,24	0,94

A banda de SO_2 apresentada nos perfis de TPD indica que a sulfonação dos carvões ocorreu com sucesso. A banda de CO_2 atribuída aos anidridos carboxílicos sobrepõe-se com a correspondente banda de CO , devido à decomposição destes grupos funcionais libertarem em simultâneo CO e CO_2 . A quantificação aproximada dos diferentes centros ácidos superficiais pode ser obtida através da integração das correspondentes bandas de desconvolução do CO_2 e do SO_2 .

2.3.3.2 Estudos reaccionais

Os produtos principais da hidratação de canfeno na presença de carvões activados são o hidrato de canfeno e o isoborneol. Os perfis de conversão do canfeno, obtidos em presença dos três catalisadores, são apresentados na figura 2.21.

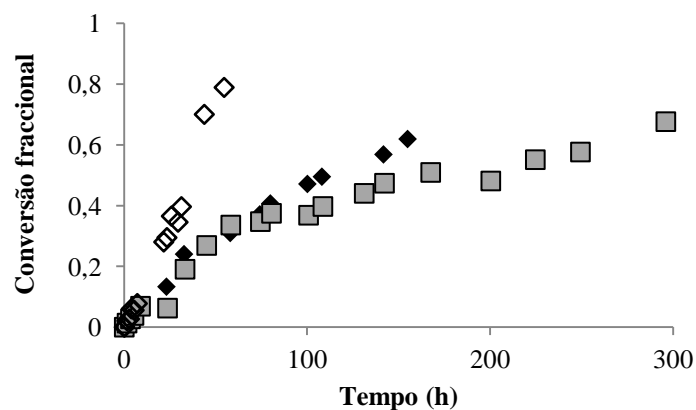


Figura 2.21 – Perfis de conversão do canfeno obtidos em presença dos catalisadores C1 (◆), C2 (■) e C3 (◇).

As curvas cinéticas obtidas com os catalisadores C1 e C2 são praticamente coincidentes até cerca de 80 h de reacção. Porém, para tempos de reacção superiores, o catalisador C2 parece sofrer alguma desactivação, pois apresenta conversões inferiores às do catalisador C1, a tempos de reacção comparáveis. A curva cinética obtida com o catalisador C3 apresenta, distintamente das obtidas com C1 e C2, um andamento correspondente a uma ordem zero aparente. Este comportamento sugere um fenómeno autocatalítico, em que a velocidade de reacção, em vez de diminuir com a diminuição da concentração do canfeno, se mantém constante até valores elevados de conversão. Provavelmente, o meio reaccional inicialmente existente no sistema poroso do catalisador é relativamente hidrofóbico, devido à relativamente baixa concentração de grupos carboxílicos superficiais, bem como de grupos sulfónicos, na superfície de C3 (tabela 2.13). Com o aumento da concentração dos álcoois produzidos na reacção, hidrato de canfeno e isoborneol, a hidrofilia do meio reaccional aumenta ligeiramente, permitindo o aumento da concentração de água, o outro reagente, no sistema poroso do catalisador. Isto levaria a um aumento da velocidade de reacção, que compensaria a diminuição esperada de vida ao consumo do canfeno.

A figura 2.22 mostra a actividade inicial dos catalisadores na hidratação de canfeno expressa como velocidade inicial de reacção. Observa-se que o catalisador C3 é de longe o mais activo, permitindo obter uma conversão de 79% ao fim de 55 h de reacção, enquanto que com C1 se obtém apenas 62% de conversão ao fim de 155 h e com C2 se obtém 67% de conversão ao fim de 295 h. Este muito mais elevado valor da actividade observado para o catalisador C3, apesar da mais baixa concentração de grupos sulfónicos observada para este catalisador (tabela 2.13), pode ser justificado pela possível maior hidrofobia da sua superfície, em consequência da menor concentração de grupos carboxílicos e sulfónicos superficiais (tabela 2.13). A maior hidrofobia da superfície do carvão, em comparação com C1 e C2, levaria ao aumento da concentração do hidrocarboneto no sistema poroso do carvão C3, em comparação com C1 e C2 e, por isso, a uma maior velocidade de reacção, à semelhança do observado por outros autores (Kania, 2011).

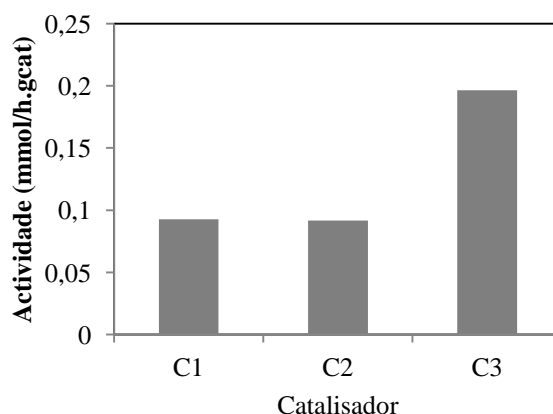


Figura 2.22 – Hidratação de canfeno na presença de carvões activados sulfonado. Actividade catalítica expressa como velocidade inicial.

Na figura 2.23 apresentam-se os perfis da selectividade para o hidrato de canfeno e para o isoborneol em função da conversão para os três catalisadores estudados. O catalisador C3 é o que apresenta melhor selectividade para o hidrato de canfeno, com 65% de selectividade para uma conversão de 70%. No entanto, na presença deste catalisador praticamente não há formação de isoborneol. Nos catalisadores C1 e C2, a selectividade para o hidrato de canfeno diminui a partir de cerca de 24% de conversão, aumentando a selectividade para o isoborneol. Este efeito pode ser explicado pelo facto destes dois catalisadores possuírem não só mais grupos sulfónicos mas também mais grupos oxigenados (tabela 2.13), facto que, tornando a sua superfície mais hidrofílica, favorece a readsorção do hidrato de canfeno e a sua conversão em isoborneol.

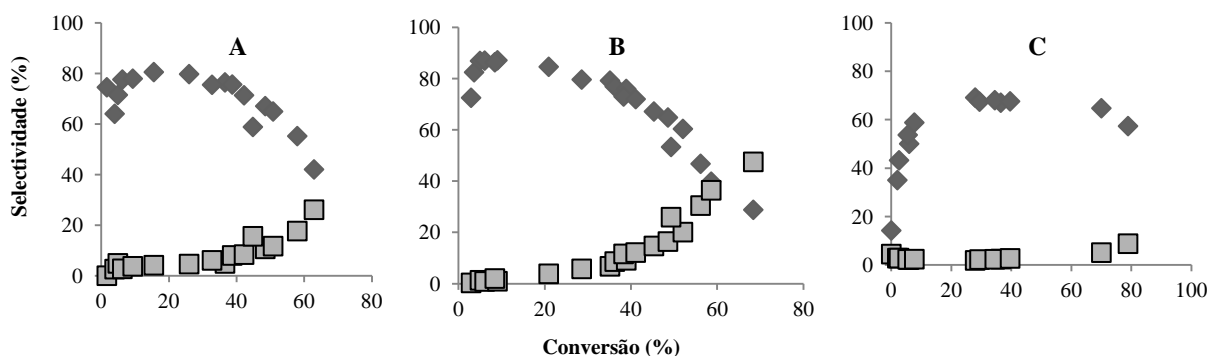


Figura 2.23 – Selectividades para o hidrato de canfeno (◆) e para o isoborneol (■) em função da conversão do canfeno em presença dos catalisadores C1 (A), C2 (B) e C3 (C).

O catalisador que apresenta maior selectividade para o isoborneol, à conversão máxima de canfeno é o C2 (47 % a 68 % de conversão).

2.3.4 Conclusões

Os carvões activados sulfonados foram sujeitos a vários tratamentos diferentes antes da sulfonação, com HNO_3 , H_2O_2 e N_2O . Estes tratamentos permitiram a introdução de uma maior quantidade de grupos oxigenados em relação ao carvão parente.

A dessorção de SO_2 durante as experiências de TPD no intervalo de temperatura 400-600 K indica a presença de grupos sulfónicos na superfície dos carvões activados e o sucesso do tratamento com ácido sulfúrico fumante, identificando-se o carvão tratado com HNO_3 , como sendo o que contém maior número de centros ácidos à superfície.

Os carvões sulfonados foram utilizados como catalisadores sólidos ácidos na hidratação do canfeno, obtendo-se, de forma semelhante aos catalisadores sólidos ácidos estudados anteriormente,

hidrato de canfeno e isoborneol. No entanto, os carvões sulfonados mostraram ser mais selectivos para o hidrato de canfeno do que para o isoborneol. O valor mais elevado de actividade foi obtido para o carvão oxidado com N_2O e sujeito a tratamento térmico antes do tratamento com ácido sulfúrico fumante. O valor mais elevado da selectividade para o isoborneol (65 % a 70 % de conversão) foi obtido para o carvão tratado previamente com H_2O_2 .

Comparativamente ao zeólito beta e ao HPMo@USY, o carvão activado oxidado com N_2O e sujeito a tratamento térmico previamente ao tratamento com ácido sulfúrico fumante, apresenta maior actividade, pois apresenta um valor de conversão de 79% às 55 h de reacção, muito superior aos obtidos com aqueles catalisadores aos mesmos tempos. Porém, a selectividade para o isoborneol à conversão máxima é inferior à obtida com HPMo@USY.

2.4 Hidratação de canfeno na presença de membranas de PVA sulfonadas com ácido sulfosuccínico e sulfoacético

2.4.1 Introdução

O poli(álcool vinílico) (PVA) tem sido estudado intensivamente enquanto membrana por ter uma grande capacidade para formar filmes, ser muito hidrofílico e apresentar uma boa estabilidade química, térmica e mecânica (Rhim 1998). Com o objectivo de melhorar as propriedades térmicas e mecânicas, o balanço hidrofílico/hidrofóbico e as propriedades de sorção e transporte, o PVA pode ser modificando por vários métodos, entre os quais se destaca a reticulação. Isto, porque o PVA possui nas suas cadeias grupos hidroxilo que podem reagir com outros grupos funcionais, como por exemplo grupos $-COOH$ (Rhim, 1998 ; Giménez, 1996, Rachipudi, 2011).

As membranas de PVA têm sido utilizadas como catalisadores sólidos ácidos através da incorporação de grupos ácido sulfónico. Pito et al. estudaram a hidrólise de sucrose usando membranas de PVA com grupos sulfónicos introduzidos através do ácido sulfosuccínico, avaliando os efeitos da carga do catalisador e da temperatura (Pito, 2009a). Os mesmos autores estudaram também a aplicação do mesmo catalisador à metoxilação, com sucesso, do α -pineno (Pito, 2009b). A hidratação do α -pineno foi também conduzida sobre membranas de PVA reticuladas com ácido succínico, tendo os autores observado que o aumento da reticulação permitiu o aumento da actividade (Castanheiro, 2003). Caetano et al. também estudaram a aplicação de membranas de PVA reticuladas com ácido sulfosuccínico na esterificação dos ácidos palmítico, oleico e esteárico com metanol

(Caetano, 2009). Castanheiro et al. também aplicaram o mesmo catalisador, com sucesso, à esterificação do ácido acético com álcool isoamílico (Castanheiro, 2006).

Nesta secção estuda-se a hidratação do canfeno com membranas de PVA sulfonadas com ácido sulfosuccínico e sulfoacético com o objectivo de avaliar o efeito da modificação do PVA.

2.4.2 Condições experimentais

2.4.2.1 *Preparação das membranas catalíticas*

As membranas de PVA (Aldrich) foram preparadas por dissolução de 2 g de PVA em 20 mL de água destilada a 353 K durante 24 h.

Em relação à membrana de PVA sulfonada com ácido sulfosuccínico, à solução de PVA adicionou-se uma quantidade apropriada de ácido sulfosuccínico (Aldrich) para obter 10 % de reticulação. O grau de reticulação do polímero, y , assumindo-se que a reacção de esterificação foi completa, calcula-se de acordo com a seguinte expressão:

$$y = \frac{2 \times n_{\text{sulfosuc}}}{n_{\text{OH}}} \times 100$$

em que y representa o grau de reticulação, n_{sulfosuc} é o número de moles de ácido sulfosuccínico e n_{OH} é o número de moles de grupos hidroxilo no PVA.

Quanto às membranas de PVA sulfonadas com ácido sulfoacético, às soluções de PVA adicionaram-se quantidades apropriadas de ácido sulfoacético (Aldrich) para obter 10, 20, 30, 40 ou 50 % de sulfonação. As quantidades de ácido sulfoacético adicionadas foram calculadas de acordo com a seguinte expressão:

$$s = \frac{n_{\text{sulf}}}{n_{\text{OH}}} \times 100$$

em que s representa o grau de sulfonação, n_{sulf} é o número de moles de ácido sulfoacético e n_{OH} é o número de moles de grupos hidroxilo no PVA. A esta mistura adicionou-se ainda uma quantidade apropriada de ácido succínico (Merck) para obter 5 % de reticulação.

As soluções foram agitadas à temperatura ambiente durante 24 h, de acordo com a metodologia descrita na literatura (Kim, 2004 ; Rhim, 1998). As soluções foram espalhadas sobre placas de teflon e os filmes obtidos foram aquecidos a 333 K durante 24 h para eliminar a água. De seguida, as membranas foram aquecidas a 393 K, durante 24 h sob vácuo de forma a completar a reacção de esterificação. As membranas foram designadas por PVA/SSA (no caso da membrana reticulada com ácido sulfosuccínico) e PVA/SAA_y, (no caso da membrana sulfonada com ácido sulfoacético) em que y representa o grau de sulfonação. De referir que o ácido sulfosuccínico, para além de servir de reticulante permite também a introdução de grupos –SO₃H na matriz polimérica de acordo com o esquema da figura 2.24.

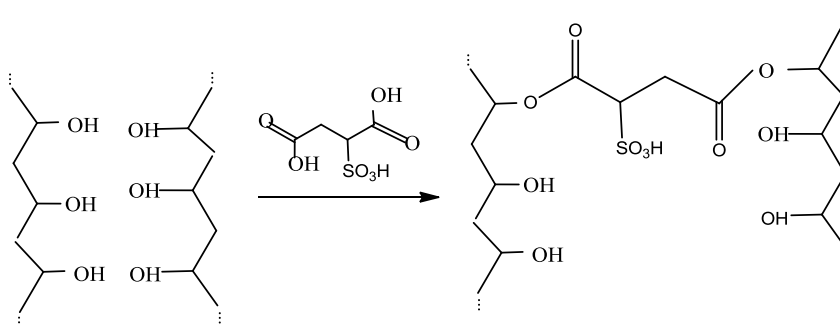


Figura 2.24 – Esquema provável da reticulação da membrana de PVA com ácido sulfosuccínico.

Na figura 2.25 apresenta-se o esquema provável da sulfonação PVA com ácido sulfoacético e da reticulação com ácido succínico.

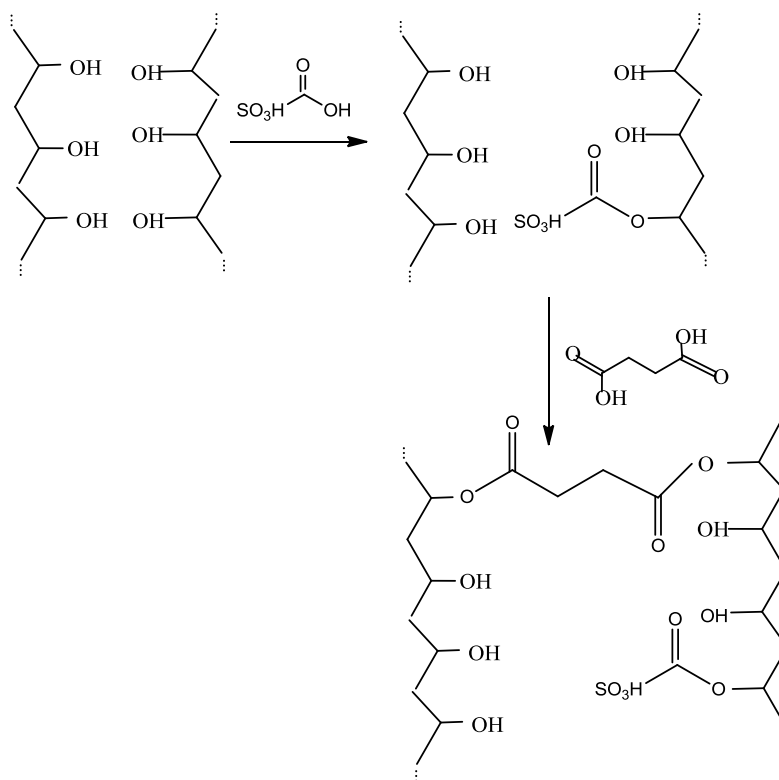


Figura 2.25 –Esquema provável da sulfonação do PVA com ácido sulfoacético e da reticulação com ácido succínico.

2.4.2.2 *Caracterização das membranas catalíticas*

O sucesso da sulfonação foi avaliado por FTIR em dois aparelhos distintos. Para a membrana de PVA/SSA utilizou-se um aparelho Perkin-Elmer FT-IR Spectrum 1000, numa gama de 400 a 4000 cm^{-1} incorporando-se a amostra num filme fino de KBr enquanto que para as membranas de PVA/SAAy recorreu-se a um aparelho micro-FTIR/ATR da Nicolet Nexus Continuum. Cada espectro representa a acumulação de 128 varrimentos e uma resolução de 4 cm^{-1} .

A quantidade de grupos ácidos na matriz PVA/SSA foi determinada por titulação ácido-base com NaOH (0,1 M). Uma porção da solução básica, na qual esteve imerso o catalisador, é titulada com uma solução ácida. O mesmo procedimento é executado para uma porção de solução básica (solução mãe) que não contactou com o catalisador. Por diferença entre o número de moles de NaOH determinados em cada uma das soluções, calcula-se o número de centros ácidos existentes na membrana. Num ensaio típico utilizaram-se dois recipientes distintos designados por A e B. No recipiente A colocou-se 1 g de catalisador e adicionou-se 20 mL de uma solução 0,1 M de NaOH. No recipiente B colocou-se apenas 20 mL da mesma solução básica (solução mãe). Selaram-se adequadamente os recipientes e deixou-se o B em repouso, enquanto que o A foi colocado num agitador orbital de forma a promover a neutralização dos centros ácidos do catalisador. Após 24 horas procedeu-se à titulação de 10 mL de cada uma das soluções com HCl 0,1 M.

O grau de inchamento foi determinado como o aumento de massa da membrana ($m - m_0$), após ter sido imersa em água (323 K, 24 h) relativamente à massa da membrana seca (m_0), segundo a seguinte expressão:

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$$

A análise da morfologia da superfície das membranas de PVA sulfonadas foi realizada no CENIMAT da Universidade Nova de Lisboa, através de microscopia de força atómica, efectuada num aparelho Asylum MFP-3D Microscope em modo AC.

A microscopia electrónica de varrimento foi efectuada recorrendo a um microscópio electrónico de varrimento (SEM-FIB) Zeiss Auriga operado a 1 kV no CENIMAT da Universidade Nova de Lisboa.

A espessura foi determinada recorrendo a um micrómetro BRAIVE, com a precisão de 0,004 mm. Para cada membrana realizaram-se seis medições em diferentes locais da superfície, determinando-se posteriormente o valor médio da espessura.

2.4.2.3 *Estudos reaccionais*

As membranas sulfonadas foram utilizadas como catalisadores sólidos ácidos na reacção de hidratação do canfeno de forma semelhante à referida anteriormente. Tipicamente, num reactor de 100 mL foram colocados 30 mL (50 % v/v) de uma solução aquosa de acetona e 0,35 g de catalisador. A mistura foi aquecida a 323 K, iniciando-se a reacção pela adição de 2,1 mmol de canfeno.

2.4.3 Resultados e discussão

2.4.3.1 *Caracterização das membranas catalíticas*

Na tabela 2.14 são apresentados os valores da espessura, do número de grupos ácidos determinados pela titulação ácido base e o grau de inchamento das cinco membranas de PVA preparadas.

Tabela 2.14 – Caracterização das membranas de PVA sulfonadas: espessura, número de grupos ácidos e grau de inchamento.

Amostra	Espessura (mm)	Grupos ácidos (mmol/g _{pol.})	Q _{H2O}
PVA/SSA	0,102	0,52	52,4
PVA/SAA10	0,077	1,70	21,3
PVA/SAA20	0,260	1,93	12,8
PVA/SAA30	0,239	2,22	11,5
PVA/SAA40	0,281	2,37	10,5
PVA/SAA50	0,290	2,41	7,1

A quantidade de grupos ácidos aumenta com o aumento dos grupos sulfónicos introduzidos, como seria de esperar, pois o número de funções ácidas introduzidas na matriz polimérica também aumenta.

Em relação ao grau de inchamento em água, das membranas sulfonadas, observa-se que este diminui com o aumento dos grupos sulfônicos na matriz polimérica. Os mesmos resultados foram observados por Rhim et al., tendo sido explicados por aqueles autores em termos da diminuição do volume livre, por aumento da rigidez das cadeias poliméricas, apesar da membrana conter maior quantidade de grupos funcionais hidrofílicos (Rhim, 1998).

A figura 2.26 apresenta os espectros de FTIR de PVA puro e do PVA/SSA. A banda a aproximadamente 1730 cm^{-1} típica do grupo éster ($-\text{CO}-\text{O}-$) presente no espectro do PVA/SSA e não no espectro do PVA sugere que a reticulação com ácido sulfosuccínico foi bem-sucedida. As bandas de adsorção a 1037 e 1225 cm^{-1} que se observa no espectro B indicam a presença de grupos sulfônicos ácidos na matriz polimérica pela introdução de ácido sulfosuccínico (Rhim, 2004).

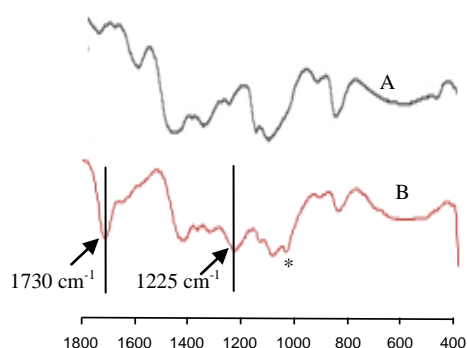


Figura 2.26 – Espectro de FTIR das membranas de PVA puro (A) e PVA/SSA (B). As linhas representam as bandas a 1730 e 1225 cm^{-1} . O * representa a banda a 1037 cm^{-1} .

Na figura 2.27 apresentam-se os espectros de FTIR das membranas de PVA sulfonadas com ácido sulfoacético e reticuladas com ácido succínico. A figura inclui ainda o espectro do ácido puro e do PVA.

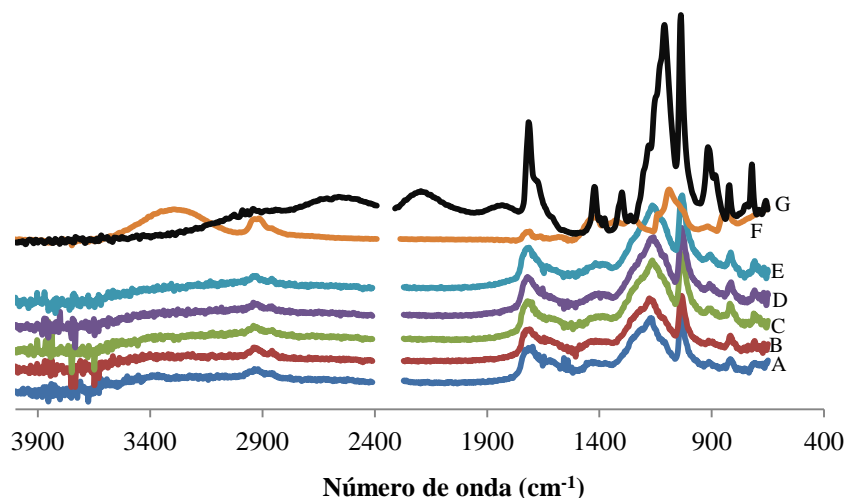


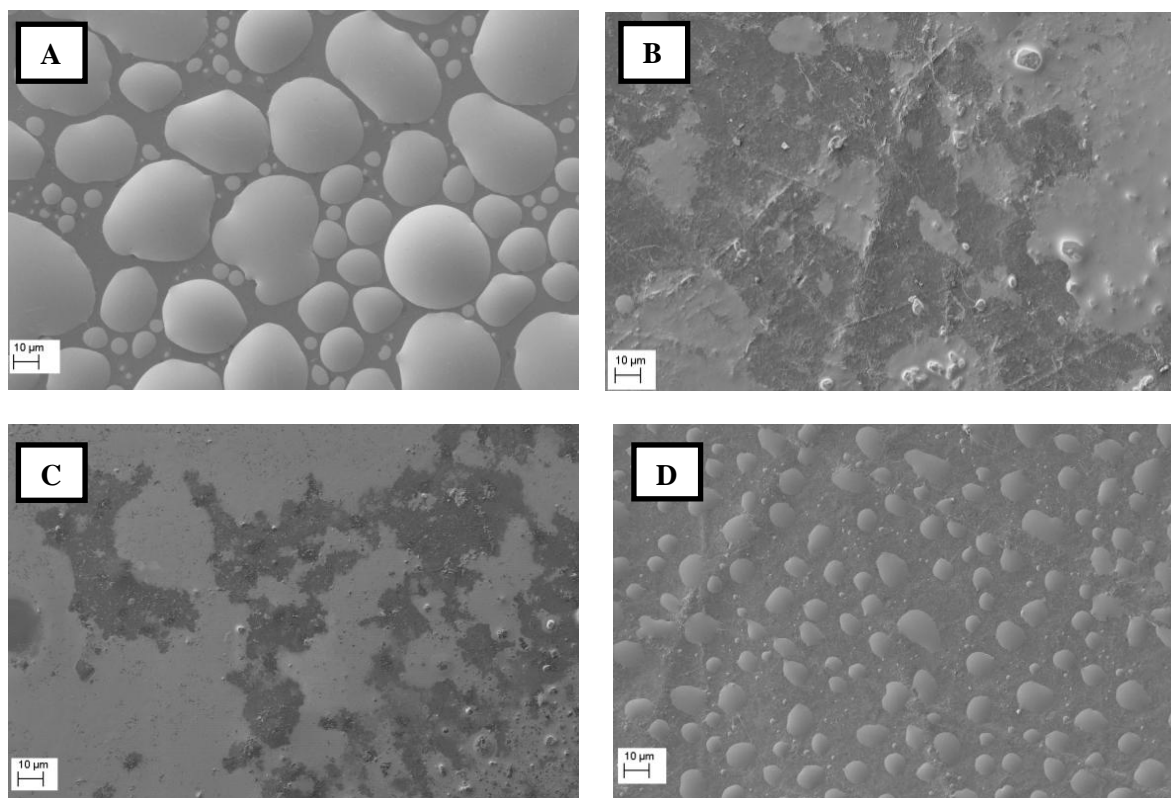
Figura 2.27 – Espectros de FTIR dos materiais poliméricos PVA/SAA10 (A), PVA/SAA20 (B), PVA/SAA30 (C), PVA/SAA40 (D), PVA/SAA50 (E), PVA (F) e do ácido sulfoacético (G).

As bandas de absorção que aparecem a $2900\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ e a 3300 cm^{-1} correspondem, respectivamente, ao estiramento das ligações CH e CH_2 e aos grupos OH envolvidos em pontes de hidrogénio intermoleculares (Tsai, 2010).

Nos espectros de todos os materiais preparados surgem bandas de adsorção a aproximadamente a 1020 cm^{-1} e $1150\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ características das vibrações simétricas e assimétricas do grupo $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ (Rhim, 2004 ; Kaneko, 2005), que não aparecem no espectro do PVA, indicando a presença de grupos sulfónicos ácidos na matriz dos materiais poliméricos.

Observa-se ainda, nos espectros de todos os materiais preparados uma banda a 1710 cm^{-1} , que aparece também no espectro do ácido sulfoacético, correspondente a ácido livre.

A figura 2.28 mostra as imagens de microscopia electrónica de varrimento da superfície das amostras de PVA/SAAy.



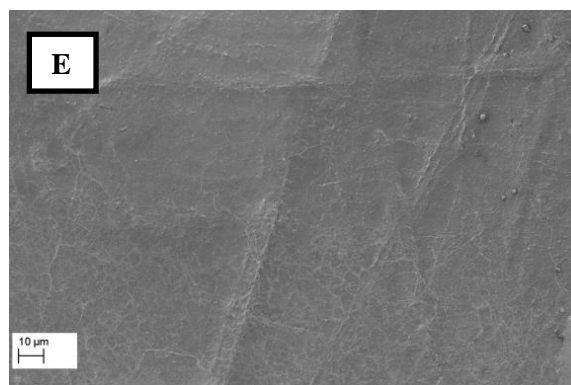


Figura 2.28 – Imagens de microscopia electrónica de varrimento da superfície dos materiais poliméricos PVA/SAA10 (A), PVA/SAA20 (B), PVA/SAA30 (C), PVA/SAA40 (D) e PVA/SAA50 (E).

A técnica de AFM tem sido considerada muito útil na confirmação de que a permeabilidade aumenta com a rugosidade da superfície das membranas (Hirose, 1996). A figura 2.29 mostra as imagens de microscopia de força atômica dos materiais poliméricos preparados (PVA/SAA10, PVA/SAA30 e PVA/SAA50). Analisando a morfologia da superfície das membranas, verifica-se que a rugosidade aumenta com a quantidade de ácido sulfoacético presente.

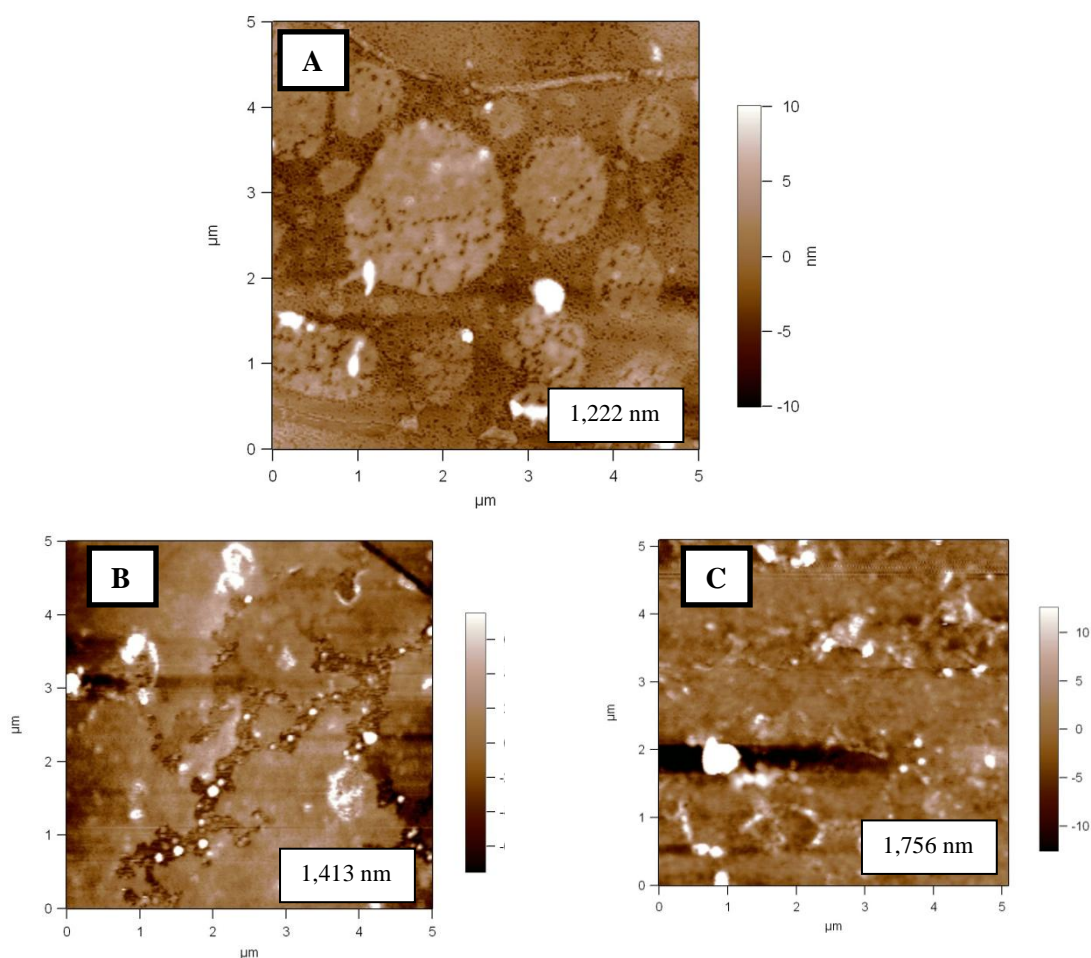


Figura 2.29 – Imagens da morfologia da superfície obtida por microscopia de força atômica das membranas PVA/SAA10 (A), PVA/SAA30 (B) e PVA/SAA50 (C) com indicação da rugosidade.

2.4.3.2 *Estudos reacionais*

Os principais produtos da reação de hidratação do canfeno na presença dos catalisadores de PVA sulfonado são o isorneol e o hidrato de canfeno, tal como se observou com os outros catalisadores utilizados. A figura 2.30 mostra os perfis de concentração do canfeno, do isorneol, do hidrato de canfeno e de outros produtos obtidos da reação de hidratação do canfeno.

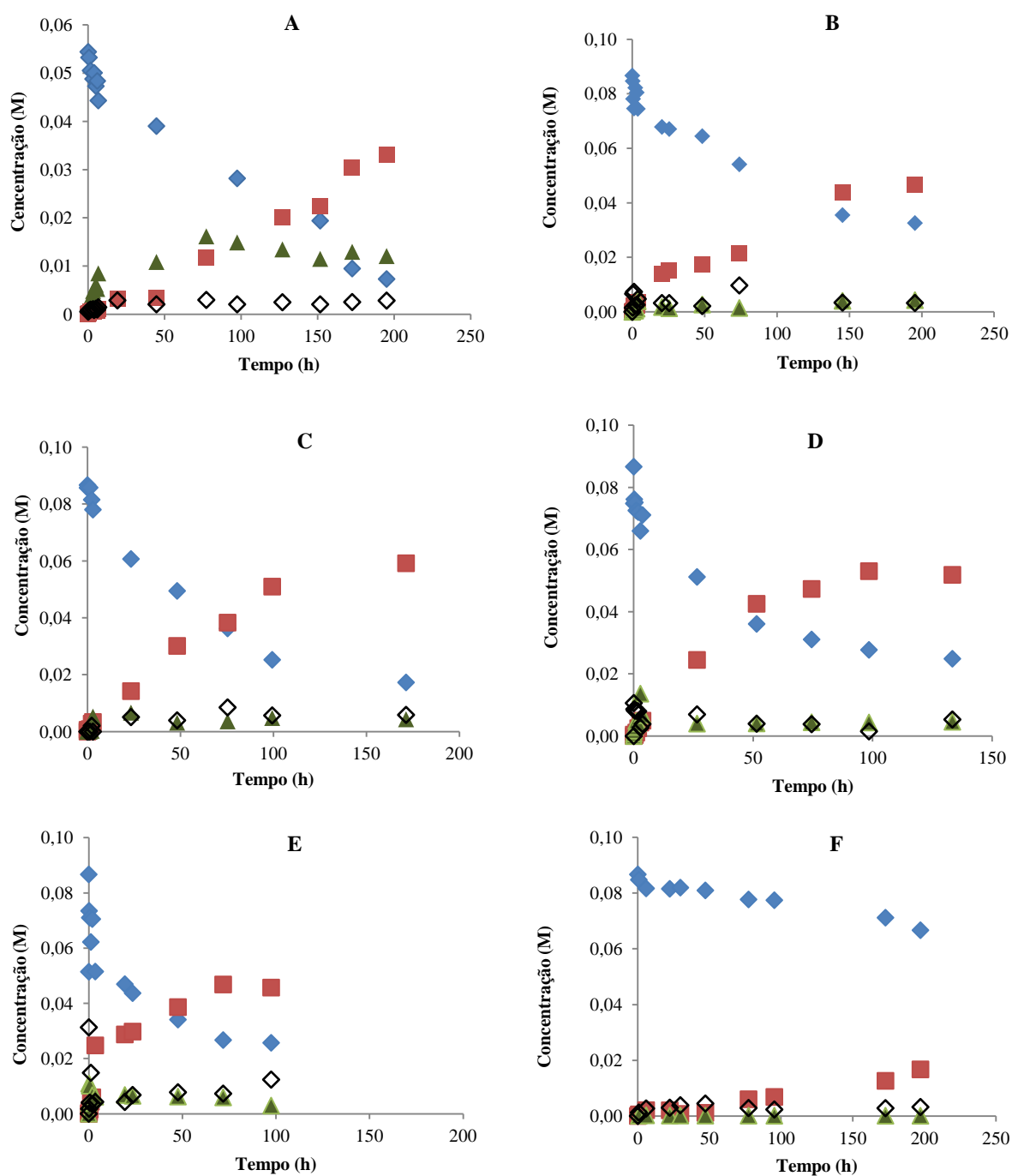


Figura 2.30 – Perfis de concentração do canfeno, do isorneol, do hidrato de canfeno e de outros produtos obtidos da reação de hidratação do canfeno em presença de PVA/SSA(A), PVA/SAA10 (B), PVA/SAA20 (C), PVA/SAA30 (D), PVA/SAA40 (E) e PVA/SAA50 (F).

◆ - Canfeno, ▲ - Hidrato de canfeno, ■ - Isorneol, ◇ - Outros.

Com excepção da membrana PVA/SAA50, verifica-se que a velocidade da hidratação de canfeno tende a crescer rapidamente com o aumento da quantidade de grupos sulfónicos na matriz de PVA. Quanto à membrana PVA/SAA50, a curva cinética sugere um período muito longo de indução. Por outro lado, a baixa actividade verificada pode ser devido ao facto do grande aumento de reticulação pela formação de ésteres sulfónicos, dificultando a difusão de canfeno.

A figura 2.31 mostra a selectividade das membranas para o isoborneol. Os melhores valores de selectividade para o isoborneol são obtidos com as membranas sulfonadas com ácido sulfoacético PVA/SAA10 (86 % a 64 % de conversão), PVA/SAA20 (85 % a 80 % de conversão) e PVA/SAA30 (87% a 87% de conversão). Com a membrana PVA/SAA40, a selectividade para o isoborneol só começa a aumentar significativamente a partir dos 70 % de conversão. Com a membrana reticulada com ácido sulfosuccínico a selectividade diminui para 67 % a 87 % de conversão.

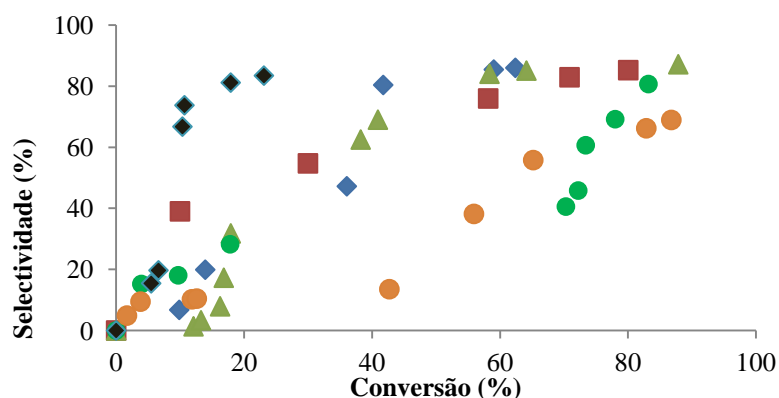


Figura 2.31 – Selectividade para o isoborneol em função da conversão de canfeno para as membranas de PVA/SSA (●), PVA/SAA10 (◆), PVA/SAA20 (■), PVA/SAA30 (▲), PVA/SAA40 (●) e PVA/SAA50 (◆).

A figura 2.32 mostra a selectividade das membranas para o hidrato de canfeno. Os perfis de selectividade para o hidrato de canfeno apresentam um perfil semelhante ao observado nas secções anteriores, parecendo indicar tratar-se de um intermediário formado a partir do canfeno, reagindo depois para produzir isoborneol.

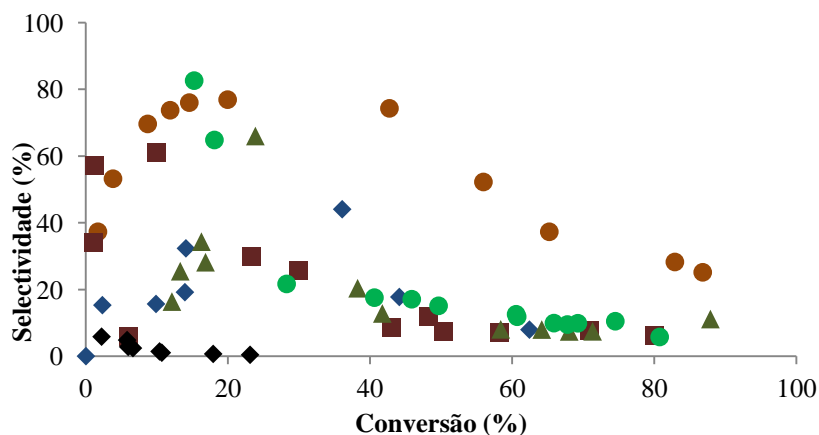


Figura 2.32 – Selectividade para o hidrato de canfeno em função da conversão de canfeno para as membranas de PVA/SSA (●), PVA/SAA10 (◆), PVA/SAA20 (■), PVA/SAA30 (▲), PVA/SAA40 (●) e PVA/SAA50 (◆).

A figura 2.33 mostra a actividade das membranas expressa como velocidade máxima de reacção calculada através do declive máximo da recta tangente à curva cinética do canfeno.

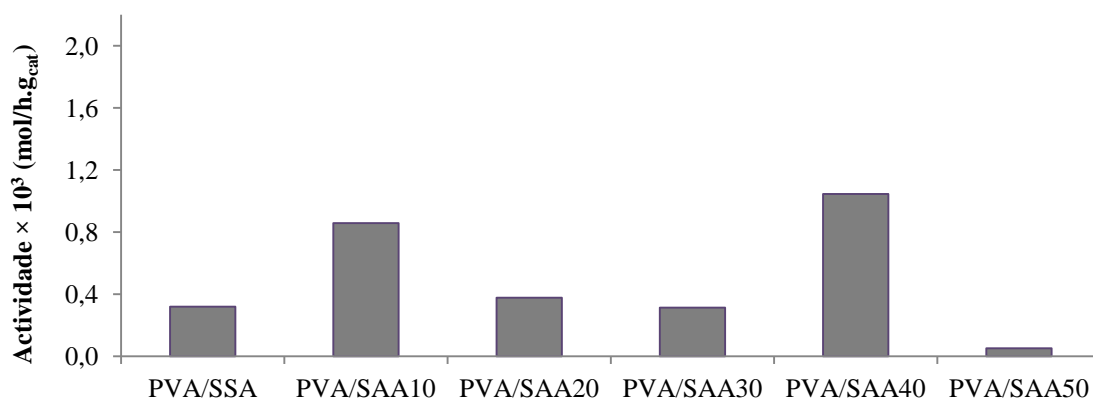


Figura 2.33 – Actividade catalítica das membranas de PVA sulfonadas.

Observa-se que a actividade catalítica é, de modo geral, maior nas membranas sulfonadas com ácido sulfoacético, provavelmente devido ao aumento da quantidade de grupos SO_3H presentes na matriz polimérica e consequente aumento do número de centros ácidos dos catalisadores, facilitando a sorção de canfeno. Com excepção da membrana PVA/SAA40, verifica-se que a actividade diminui com o aumento da sulfonação devido à diminuição do volume livre o que dificulta a transferência de massa.

A estabilidade do catalisador PVA/SSA foi estudada através de quatro utilizações consecutivas, em que a amostra de catalisador é recuperada após o ensaio e utilizada no ensaio seguinte. Na figura 2.34 apresentam-se as actividades dos catalisadores expressas como velocidade da reacção, calculada a partir do declive máximo da recta tangente à curva cinética do canfeno. Observa-se uma ligeira diminuição da actividade da primeira para a segunda utilização. No entanto, a partir da terceira utilização observa-se que o catalisador mantém a sua actividade.

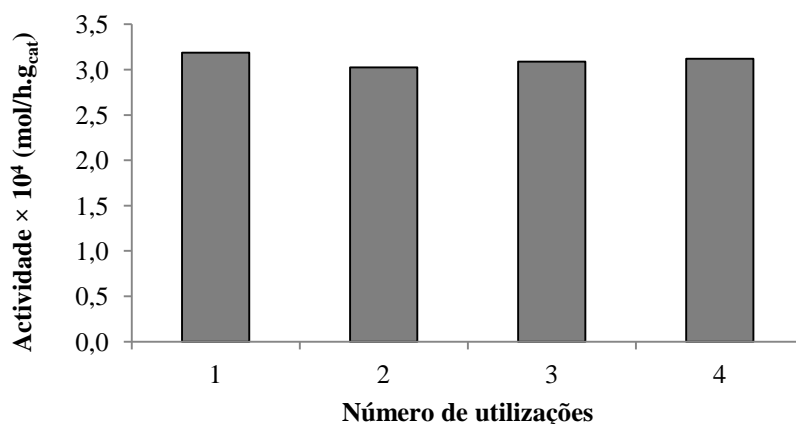


Figura 2.34 - Actividades da membrana PVA/SSA calculadas através do declive da curva cinética do canfeno de quatro ensaios sucessivos.

Na figura 2.35 apresentam-se as actividades dos catalisadores de PVA/SAA expressas como velocidade da reacção, calculada a partir do declive da curva cinética do canfeno em dois ensaios sucessivos.

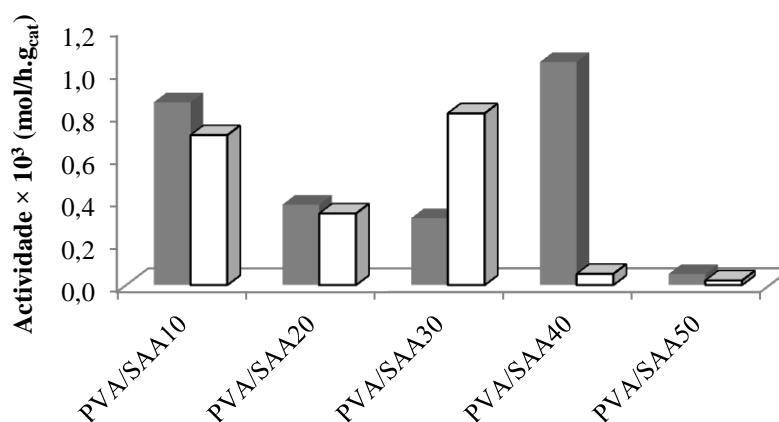


Figura 2.35 – Actividades iniciais das membranas expressas como velocidade máxima de reacção calculada através do declive máximo da curva cinética do canfeno de dois ensaios sucessivos.

■ - 1ª utilização, □ - 2ª utilização.

Em relação às membranas com 10 e 20 % de sulfonação, o valor da actividade catalítica decresce ligeiramente da primeira para a segunda utilização. No entanto a actividade aumenta significativamente na segunda utilização com a membrana PVA/SAA30. Porém, este resultado pode significar apenas a ocorrência de lixiviação na segunda utilização da membrana, sendo a elevada actividade devida à reacção em fase homogénea. Outra possível explicação seria o facto de a sorção do isoborneol na membrana facilitar o afastamento das cadeias de PVA, pois bloqueia os grupos OH impedindo as pontes de hidrogénio entre as cadeias. Esta segunda explicação é, contudo, pouco crível, pois este efeito não se observa com as outras membranas.

Em relação às membranas com 40 e 50 % de sulfonação, o valor da actividade catalítica sofre uma descida drástica da primeira para a segunda utilização provavelmente devido à ocorrência de lixiviação de ácido sulfoacético livre e diminuição do número de centros ácidos. Este resultado sugere também que, no caso da membrana PVASSA40, a grande actividade observada na primeira utilização é provavelmente devida a reacção na fase homogénea.

2.4.4 Conclusões

Tal como foi observado para os outros catalisadores sólidos ácidos (zeólito beta, HPMo@USY e carvão activado sulfonado), o principal produto da hidratação do canfeno na presença de membranas

de PVA sulfonadas com ácido sulfosuccínico e ácido sulfoacético é o isoborneol, formando-se também hidrato de canfeno como intermediário.

A membrana reticulada com ácido sulfosuccínico apresentou uma actividade mais baixa do que as membranas funcionalizadas com ácido sulfoacético. No entanto, foi a que mostrou ter mais estabilidade catalítica após quatro utilizações sucessivas. De um modo geral, quando a percentagem de ácido sulfoacético aumenta, a actividade catalítica da membrana diminui, provavelmente devido à diminuição do volume livre dificultando a transferência de massa.

Observou-se o efeito da sulfonação das membranas de PVA na selectividade para o isoborneol, sendo as membranas com 10, 20 e 30 % de sulfonação com ácido sulfoacético mais selectivas para o isoborneol. A membrana sulfonada com ácido sulfosuccínico foi a que apresentou menor valor de selectividade para o isoborneol à conversão obtida no final da reacção.

3 Oxidação de álcoois na presença de TEMPO ancorado em materiais mesoestruturados

3.1 Introdução

A oxidação selectiva de álcoois a aldeídos e cetonas é uma das mais importantes transformações químicas em síntese orgânica (Hudlicky, 1990 ; Sheldon, 2000). A conversão de álcoois a aldeídos e cetonas é crucial na síntese de produtos de química fina, como fragrâncias, aromas e aditivos alimentares.

Os métodos tradicionais e vulgarmente utilizados na oxidação de álcoois a aldeídos e cetonas envolvem quantidades estequiométricas de agentes oxidantes, nomeadamente óxidos de crómio(VI) e de ruténio(VIII) e permanganatos. Estes métodos apresentam vários inconvenientes, tais como a utilização de reagentes muito dispendiosos, solventes orgânicos voláteis e a emissão de resíduos prejudiciais para o meio ambiente, sendo assim contraditórios aos princípios da Química Verde e Desenvolvimento Sustentável (Zhan, 2004 ; Lin, 2008 ; Herrerías, 2006). Assim, o desenvolvimento de catalisadores “verdes” selectivos e eficientes para a oxidação de álcoois, utilizando ar, oxigénio molecular ou peróxido de hidrogénio, como agentes oxidantes e que produzam apenas água como subproduto, assume um papel fundamental por motivos ambientais e económicos.

Os radicais do tipo nitroxilo, estudados por Golubev há mais de quarenta anos (Golubev, 1965 ; Bailey, 2007), demonstraram ter uma grande eficiência na oxidação selectiva de álcoois primários e secundários a aldeídos e cetonas respectivamente, com elevadas conversões e selectividades (Ferreira, 2005 ; Gilhespy, 2006 ; Bolm, 1999 ; Fey, 2001). A imobilização de radicais do tipo nitroxilo, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO) em materiais mesoporosos, como SBA-15 e MCM-41 pode representar uma etapa fundamental no desenvolvimento de novos métodos mais “amigos” do ambiente para a oxidação selectiva de álcoois a aldeídos e cetonas.

O TEMPO (**1**) oxida-se facilmente obtendo-se o respectivo ião oxoamónio (**2**), que por sua vez pode ser reduzido, formando a correspondente hidroxilamina (**3**) durante a oxidação do álcool (Fey, 2001). A presença de um reagente oxidante permite a reoxidação da hidroxilamina (**3**) no ião oxoamónio (**2**) (figura 3.1).

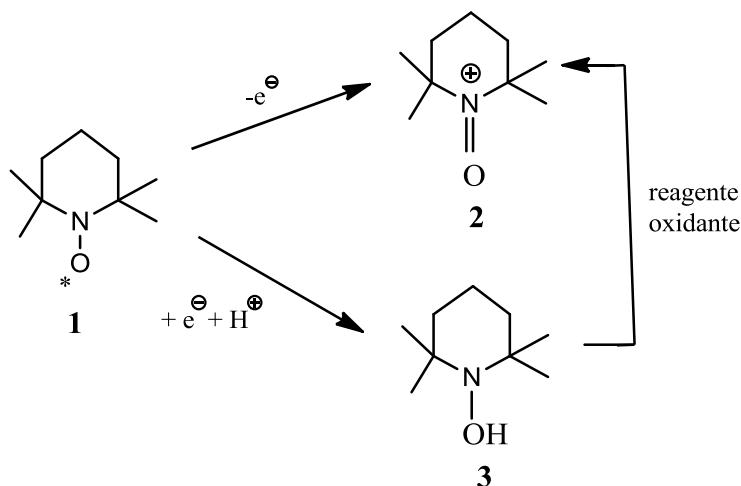


Figura 3.1 – Esquema da oxidação do TEMPO.

No protocolo descrito por Anelli et al. (Anelli, 1987) e considerado um dos trabalhos mais importantes nesta área (Fey, 2001) o TEMPO é utilizado como catalisador em combinação com brometo de potássio na presença de NaOCl como reagente oxidante. Esta metodologia é conhecida por permitir a oxidação de álcoois primários em aldeídos ou ácidos carboxílicos, bem como de álcoois secundários em cetonas com elevadas selectividades em condições moderadas.

A heterogeneização de catalisadores homogêneos, como o TEMPO, facilita a sua separação e reciclagem. De acordo com a literatura tem-se imobilizado TEMPO em vários suportes sólidos, nomeadamente, polímeros (Miyazawa, 1985 ; Miyazawa, 1988 ; Bosman, 1997 ; Dijksman, 2000 ; Gilhespy, 2006), sílicas (Tsubokawa, 1995 ; Bolm, 1999 ; Fey, 2001 ; Brunel, 2001) e ferrites (Tsubokawa, 1995).

Os materiais mesoporosos SBA-15 e MCM-41 são considerados suportes muito atractivos uma vez que possuem uma elevada área superficial, uma estrutura ordenada de poros, arranjos regulares dos seus canais que minimizam a formação de cristais líquidos pelos surfactantes utilizados na sua preparação e funções hidroxilo superficiais (grupos silanol), as quais podem funcionar como pontos de ancoragem (Rivera-Muñoz, 2010).

Os poros do SBA-15 possuem paredes mais grossas (tipicamente entre 3 a 9 nm) o que o torna mais estável do que o MCM-41, apresentando assim como vantagem, a formação de núcleos estáveis dos constituintes óxidos nas paredes dos poros (On, 2003).

As técnicas geralmente utilizadas para ancorar o TEMPO nas paredes das sílicas mesoporosas incluem reacções de aminação redutiva do TEMPO com sílicas funcionalizadas, de origem comercial ou funcionalizadas previamente com aminas (Bolm, 1999 ; Fey, 2001 ; Brunel, 2001).

Neste trabalho, o 4-hidroxi-TEMPO foi ancorado na superfície do SBA-15 e do MCM-41, usando-se 1,4-butanodiisocianato (BDI) como agente de ligação. Os grupos isocianato são muito reactivos na presença de grupos –OH originando a formação de ligações uretano (Xia, 2006) que, dependendo do diisocianato utilizado são pelo menos tão fortes como as obtidas quando se utilizam organossilanos como agentes de ligação (Chun, 2002). Uma das funções do BDI reage com os grupos –OH presentes no suporte enquanto que a outra fica livre para reagir com os grupos –OH do catalisador (figura 3.2).

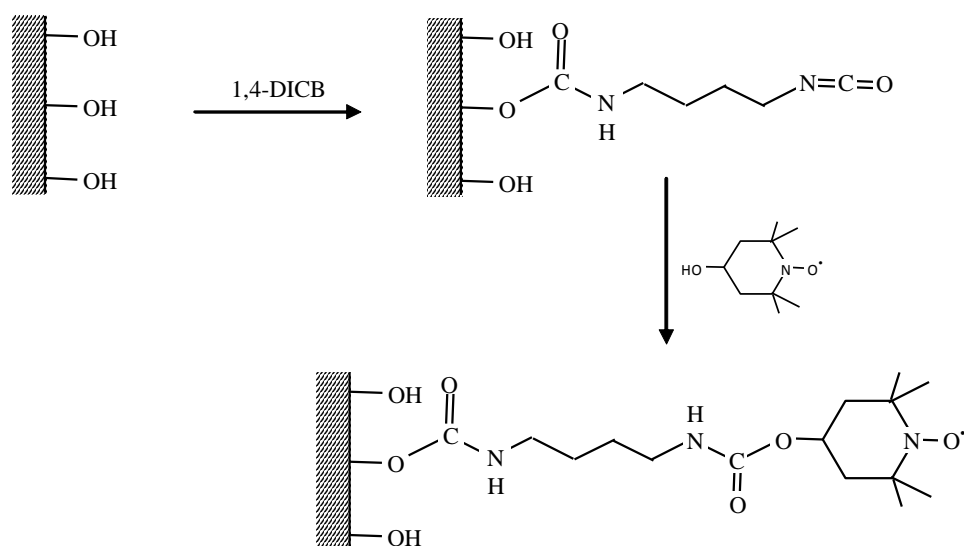


Figura 3.2 – Esquema da ancoragem de 4-hidroxi-TEMPO na superfície dos suportes mesoporosos usando BDI.

Os catalisadores assim preparados foram usados no estudo da oxidação de 1-butanol, isoborneol, álcool benzílico, etc., utilizando-se hipoclorito de sódio, oxigénio molecular, hidroperóxido de tert-butilo (TBHP) e peróxido de hidrogénio como agentes oxidantes.

3.2 Condições experimentais

3.2.1 Preparação dos catalisadores

3.2.1.1 *Preparação do suporte SBA-15*

A sílica mesoporosa SBA-15 foi preparada em condições ácidas, de acordo com a literatura (Gao, 2006), utilizando o copolímero tribloco, Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) (Aldrich) como surfactante, e tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich) como fonte de sílica. O procedimento geral consiste na adição de 2,0g de Pluronic P123 a 60 mL de HCl 2M (Riedel-de-Haën) e 15 mL de água destilada. Posteriormente, a mistura ficou em agitação durante 4h à temperatura ambiente. De seguida, 4,4 g de TEOS foram adicionados, gota a gota, à mistura em agitação. A mistura final foi agitada durante 24 horas a 313 K e colocada numa autoclave revestida a teflon, mantida a 373 K por mais 24 horas.

O precipitado resultante foi filtrado, lavado com água destilada até pH neutro e seco à temperatura de 393 K durante 12 horas. Finalmente o material sintetizado foi calcinado a 773 K na presença de ar (velocidade de aquecimento: 1 K/min) durante 5 horas de modo a eliminar-se o surfactante.

3.2.1.2 *Preparação do suporte MCM-41*

O suporte MCM-41 foi preparado a partir de um gel com a composição molar 1 SiO_2 : 0,18 CTMABr : 0,26 TMAOH : 27 H_2O de forma semelhante ao descrito na literatura (Corma, 1994). O procedimento geral consiste na adição de 2,6 g de sílica Aerosil 200 (Degussa) a uma solução de TMAOH (28 mmol) (Fluka) em água (12,6 mL). Esta mistura foi agitada durante cerca de 1 hora e posteriormente adicionada a uma solução de CTMABr (10 mmol) (Aldrich) em água (100 mL).

A mistura final foi agitada durante 1 hora à temperatura ambiente. O gel foi transferido para uma autoclave com um revestimento em teflon e aquecido a 413 K durante 16 horas. O precipitado resultante foi filtrado, lavado com água destilada até pH neutro e seco à temperatura de 393 K durante 12 horas. Finalmente, o material sintetizado foi calcinado a 813 K durante 6 horas (velocidade de aquecimento: 1 K/min) na presença de ar.

3.2.1.3 *Ancoragem do TEMPO no SBA-15 e no MCM-41*

O 4-hidroxi-TEMPO (Aldrich) foi ancorado na superfície dos materiais mesoporosos SBA-15 e MCM-41, usando-se 1,4-butanodiisocianato (BDI) (Fluka) como agente de ligação, de acordo com a metodologia esquematizada na figura 3.2. Neste trabalho o BDI foi escolhido porque os diisocianatos com cadeias de carbono mais pequenas possuem ligações mais fortes, evitando-se, provavelmente, que a extremidade livre se ligue à superfície do SBA-15, pois quanto maior for a cadeia, maior a facilidade do diisocianato adquirir uma forma em U (Chun, 2002).

Os suportes MCM-41 e SBA-15 foram secos a 413 K, sob vácuo, durante 12 horas previamente à ancoragem do TEMPO (Oliveira, 2007). Os catalisadores foram preparados aquecendo ao refluxo, durante 24 horas, uma solução de BDI (10,2 mmol) em tolueno seco (Riedel-de-Haën) com 3 g de SBA-15 ou MCM-41. Deixou-se a mistura arrefecer à temperatura ambiente, após o que se adicionou o TEMPO (5,8 mmol), sendo a mistura novamente aquecida ao refluxo, durante 24 horas, sob atmosfera de argon. Finalmente, o sólido foi recuperado por filtração e purificado por extração em soxhlet, durante 24 horas, com tolueno, e seco a 373 K sob vácuo.

Os catalisadores foram designados por SBA/BDI/TEMPO e MCM/BDI/TEMPO.

3.2.2 **Caracterização dos catalisadores**

A análise elementar de carbono, hidrogénio e azoto foi efectuada num analisador automático Thermo Finnigan –CE, modelo Flash EA 1112.

A caracterização textural dos materiais foi obtida através da adsorção-dessorção física de azoto a 77 K num aparelho Micromeritics ASAP 2010 V1.01 B. A área específica (S_{BET}) foi calculada usando-se os pontos da isotérmica de adsorção na gama de pressões relativas $0,04 < p/p_0 < 0,2$, de acordo com o método de BET, e o volume total de poros, V_p , foi calculado para $p/p_0 = 0,99$. O volume de microporos e a área superficial externa foram determinados pelo método t usando-se a isotérmica padrão proposta por Greag e Sing (Greag, 1982).

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram efectuados no modo de transmissão, num aparelho Perkin-Elmer FT-IR Spectrum 1000, numa gama de números de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , usando-se o método da pastilha de KBr.

A microscopia electrónica de transmissão foi efectuada num microscópio electrónico de varrimento Hitachi S-2400, no Centro de Química Física e Molecular do Complexo Interdisciplinar do Instituto Superior Técnico.

Os difratogramas de raios X foram obtidos com um difratómetro de raios X Rigaku Miniflex II Desktop. O catalisador foi analisado fazendo-se incidir um feixe de radiação monocromática (30 kV, 15 mA) com um comprimento de onda correspondente à risca $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) para valores de 2θ na gama $0,5 - 40^\circ$.

A análise de espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS) foi realizada no Centro de Química Física e Molecular do Complexo Interdisciplinar do Instituto Superior Técnico. Os espectros foram obtidos num espectrómetro XSAM800 (KRATOS) usando-se uma radiação não monocromática a partir de um ânodo de Mg (1253,6 eV). A pressão na câmara da amostra, foi da ordem dos 1×10^{-9} Torr e a potência de 130 W. Para corrigir os desvios devidos a efeitos de carga da superfície, os espectros de XPS da região C 1s das amostras foram corrigidos, tomando como referência o pico C 1s a 285 eV (Chaube, 2005).

A análise termogravimétrica foi efectuada num aparelho TA Instrument 951 Thermogravimetric Analysis, em atmosfera de azoto, a uma velocidade de aquecimento de 10 K/min no intervalo de temperaturas 303-1073 K.

As análises de calorimetria diferencial de varrimento foram efectuadas num aparelho DSC 131 (Setaram France) no intervalo de temperaturas 298-823 K, variando o sinal entre -100 e +100 mW, com uma resolução de $\pm 0.2 \mu\text{W}$.

3.2.3 Estudos reaccionais

Com o objectivo de estudar a oxidação de álcoois, começou-se por estudar o desempenho do catalisador SBA/BDI/TEMPO na reacção de oxidação do 1-butanol usando-se hipoclorito de sódio como agente oxidante. Após avaliar a estabilidade do catalisador em reacções sucessivas, estudou-se o seu desempenho, juntamente com MCM/BDI/TEMPO em reacções de oxidação de álcoois primários e secundários: 1-butanol (BDH Poole), 1-octanol (Merck), álcool benzílico (Riedel-de-Haën) e isoborneol (Aldrich) à temperatura ambiente, num reactor batch sob agitação magnética, utilizando como oxidantes oxigénio molecular, hidroperóxido de tert-butilo (TBHP) e peróxido de hidrogénio (H_2O_2).

3.2.3.1 Oxidação com hipoclorito de sódio

As reacções de oxidação do 1-butanol (BDH Poole) foram efectuadas à temperatura de 273 K num reactor batch sob agitação magnética de acordo com o protocolo de Anelli. Num ensaio típico, o reactor foi carregado com 30 mL de uma solução de 1-butanol em diclorometano (0,8 M) (Riedel-de-Haën) juntamente com 5 mL de uma solução de KBr (0,5 M) (Fluka) em água (como co-catalisador, importante para a reoxidação do TEMPO), 4-metoxiacetofenona (500 mg) (Fluka) como padrão interno e finalmente 200 mg de SBA/BDI/TEMPO. A mistura reaccional foi agitada a 273 K por 12 horas, adicionando-se posteriormente NaOCl (0,35 M, pH 8,7, 90 mL) (Aldrich).

3.2.3.2 Oxidação com oxigénio molecular

As reacções de oxidação na presença de oxigénio molecular foram realizadas segundo o procedimento descrito por Brunel et al. (Brunel, 2001). Num procedimento geral coloca-se no reactor 25 mL de uma solução de 1-butanol ou álcool benzílico (10 mmol) em dimetilformamida (DMF) (Aldrich) juntamente com 250 mg de catalisador, cloreto de cobre (I) (Merck) (25 mg), como co-catalisador, e benzoato de etilo (Fluka), como padrão interno. A mistura foi agitada à temperatura ambiente após o qual foi adicionado oxigénio molecular a um caudal constante (100-110 mL.min⁻¹).

3.2.3.3 Oxidação com H₂O₂ ou TBHP

Num ensaio típico o reactor foi carregado com 25 mL de uma solução de álcool (10 mmol) em dimetilformamida (DMF) ou acetonitrilo (Riedel-de-Haën) juntamente com 250 mg de catalisador, CuCl (25 mg), como co-catalisador, e benzoato de etilo ou nonano (Aldrich) (padrão interno). A mistura foi agitada à temperatura ambiente após o que foi adicionado 40 mmol de H₂O₂ (Riedel-de-Haën) ou TBHP (Aldrich). Estas reacções foram efectuadas com uma relação oxidante/álcool de 4:1, de acordo com o descrito por por Mahdavi et al. (Mahdavi, 2008) em que, segundo aqueles autores, a conversão aumenta com o aumento da razão oxidante/álcool.

A estabilidade dos catalisadores preparados foi estudada, efectuando-se 3 ensaios reaccionais consecutivos. Após cada ensaio, a mistura reaccional foi arrefecida e centrifugada a 4000 rpm durante 4 min para remoção do catalisador. Os catalisadores foram lavados com etanol e depois de secos reutilizados no ensaio seguinte.

Durante as reacções, recolheram-se amostras periodicamente, que foram analisadas por cromatografia gasosa (GC) num aparelho Konic HRGC 3000-C, equipado com um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna 30 m × 0,25 mm, DB-1 de J&W. A tabela 3.1 mostra o programa de temperatura usado na cromatografia gasosa das amostras recolhidas das reacções de oxidação sendo a temperatura do injector 463 K e a do detector 573 K.

Tabela 3.1 – Programa de temperatura usado na cromatografia gasosa.

Parâmetro	Valor
Isotérmica 1	313 K, 3 min
Velocidade de aquecimento 1	30 K/min
Temperatura intermédia	373 K
Isotérmica 2	0 min
Velocidade de aquecimento 2	6 K/min
Temperatura final	473 K

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Caracterização dos catalisadores

Na figura 3.3 são apresentadas as isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K obtidas para o MCM-41 e SBA-15 de partida e para os catalisadores.

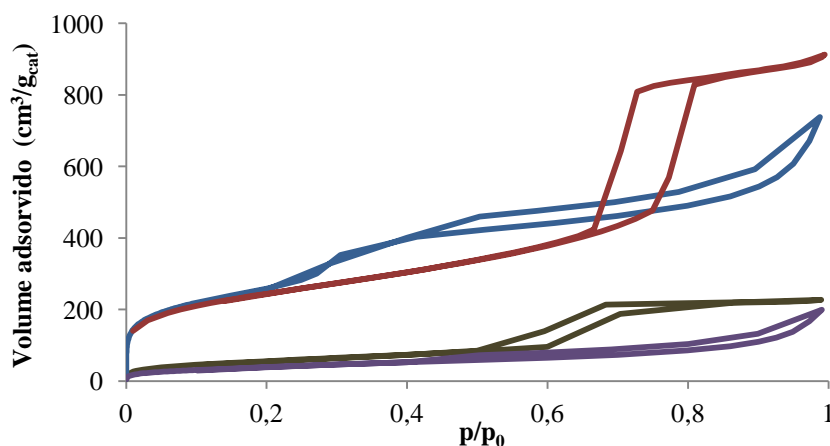


Figura 3.3 – Isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K dos suportes SBA-15 (—) e MCM-41 (—) e dos catalisadores SBA/BDI/TEMPO (—) e MCM/BDI/TEMPO (—).

Os materiais exibem isotérmicas do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos. As isotérmicas exibem um andamento característico do fenómeno de condensação capilar do azoto (Figueiredo, 1989) no interior dos canais mesoporosos no intervalo de pressão relativa $0,2 < (p/p_0) < 0,6$.

Após a ancoragem do TEMPO no MCM-41 e no SBA-15, não se observa qualquer alteração nas isotérmicas, o que sugere que a estrutura dos suportes foi preservada. Além disso, a quantidade de azoto adsorvido nos catalisadores é inferior à adsorvida nos suportes, sendo também o ponto de inflexão das isotérmicas deslocado para valores de pressão relativa mais baixos como seria de esperar para materiais com poros mais pequenos.

Na tabela 3.2 são apresentados os dados da caracterização textural (S_{BET} e V_p) e da análise elementar dos suportes SBA-15 e MCM-41 e dos catalisadores SBA/BDI/TEMPO e MCM/BDI/TEMPO. A área específica e o volume total de poros dos catalisadores são inferiores aos dos suportes, valores consistentes às observações verificadas na respectiva literatura, no caso das paredes dos poros revestidas com cadeias orgânicas ancoradas (Brunel, 1998).

Tabela 3.2 – Caracterização dos catalisadores e dos suportes: área específica (S_{BET}), volume poroso (V_p), análise elementar e valores de XPS.

Amostra	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})	Análise elementar (%)			XPS (%)	
			C	H	N	C	N
SBA-15	985	1,40	4,65	1,45	0	-	-
SBA/BDI/TEMPO	199	0,35	17,14	3,01	5,29	20,9	1,5
MCM-41	949	1,14	5,03	1,46	0	-	-
MCM/BDI/TEMPO	143	0,31	16,68	3,36	5,04	33,2	4,6

Após a ancoragem do TEMPO na superfície do suporte verifica-se um aumento do teor elementar em carbono, hidrogénio e azoto, constituindo um indício da sua ancoragem. Para o suporte de SBA-15, o valor de N determinado por XPS é muito inferior ao obtido por análise elementar, sugerindo que, no SBA-15, o TEMPO está preferencialmente localizado no interior do sistema poroso do suporte. Porém para o MCM-41, o valor de N determinado por XPS não é muito diferente do valor determinado por análise elementar, sugerindo que, no MCM-41, o TEMPO distribui-se de forma mais ou menos idêntica na superfície externa e no interior do sistema poroso (Canali, 1999 ; Moreno-Castilla, 2003).

Os espectros de FTIR dos materiais SBA-15, MCM-41, TEMPO e dos catalisadores preparados são apresentados na figura 3.4.

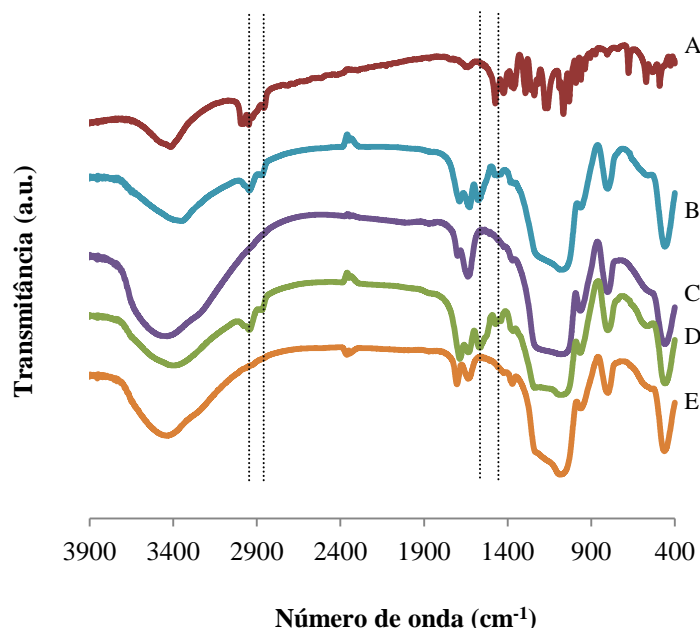


Figura 3.4 – Espectros de FTIR de: TEMPO (A), SBA/BDI/TEMPO (B), SBA-15 (C), MCM/BDI/TEMPO (D) e MCM-41 (E).

As linhas a tracejado representam as bandas a 2930 e 2860 cm^{-1} , atribuídas às vibrações dos grupos CH_2 das cadeias de carbono do BDI, a 1560 cm^{-1} , atribuída à vibração de deformação do grupo N-H e a 1450 cm^{-1} , atribuída uma vibração de alongamento dos grupos C=N, respectivamente.

Todos os espectros apresentam uma banda larga entre 3600 e 3200 cm^{-1} devido às vibrações simétricas $\nu(\text{O-H})$ dos grupos silanol da estrutura (Brodie-Linder, 2008). Após a ancoragem dos catalisadores, observa-se uma diminuição da banda atribuída aos grupos silanol, o que reflecte a participação activa dos grupos O-H da superfície dos suportes na formação da ligação com o BDI (Shylesh, 2004).

Os espectros dos catalisadores apresentam duas bandas a 2930 e 2860 cm^{-1} devido às vibrações assimétricas e simétricas dos grupos CH_2 das cadeias de carbono do agente de ligação, BDI (Brunel, 2001 ; Shylesh, 2004). Esta observação sugere que a modificação do suporte foi efectuada com sucesso. Ao contrário do que se pode observar nos espectros dos materiais de partida SBA-15 e MCM-41 (espectros C e E), aparecem nos espectros dos catalisadores (B e D) duas bandas a cerca de 1560 e 1450 cm^{-1} . De acordo com a literatura, a primeira pode ser atribuída a uma vibração de deformação do grupo N-H e a segunda a uma vibração de alongamento dos grupos C=N, sugerindo também que a ancoragem do TEMPO foi conseguida (Versteegen, 2005).

Os catalisadores exibem uma nova banda a 1680 cm^{-1} atribuída à ligação amida do grupo carbamato, indicando que pelo menos a ancoragem do agente ligante foi conseguida (Krumova, 2000 ; Kumar, 2003).

As bandas a cerca de 1050 cm^{-1} e a 1220 cm^{-1} correspondem aos alongamentos assimétricos $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ das estruturas dos materiais e as bandas a 570 e 950 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de alongamento $\nu(\text{Si-OH})$ (Caps, 2003).

Na figura 3.5 apresentam-se algumas micrografias obtidas para os suportes SBA-15 e MCM-41 e para os catalisadores SBA/BDI/TEMPO e MCM/BDI/TEMPO.

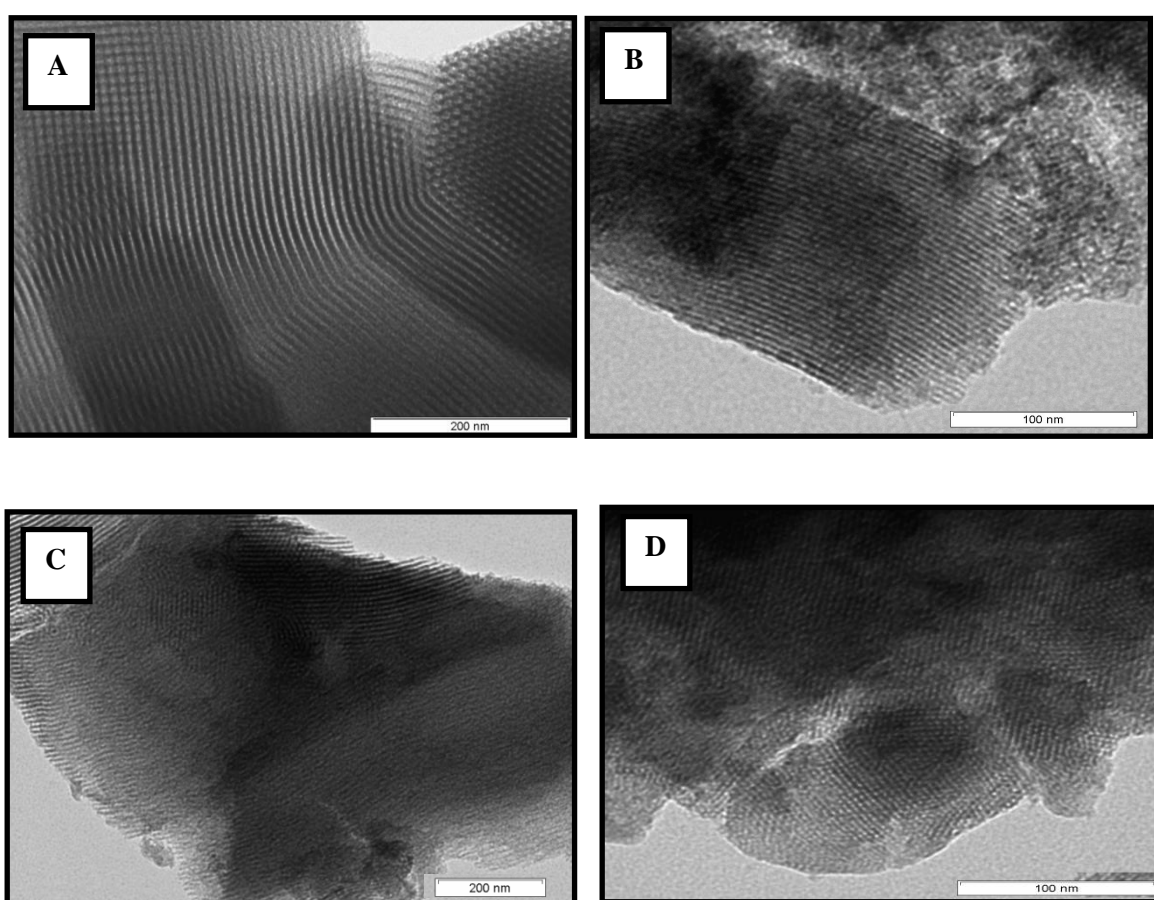


Figura 3.5 – Imagens de microscopia electrónica de transmissão dos suportes SBA-15 (A) e MCM-41 (B) e dos catalisadores SBA/BDI/TEMPO (C) e MCM/BDI/TEMPO (D).

A análise das imagens apresentadas na figura 3.5 mostra que os materiais possuem uma estrutura porosa regular, típica dos materiais mesoporosos como o SBA-15 e o MCM-41. Nas imagens correspondentes aos catalisadores (C e D) observa-se uma estrutura hexagonal semelhante à dos suportes, pelo que, a ancoragem do agente de ligação BDI e do TEMPO parece não alterar significativamente a estrutura porosa dos suportes SBA-15 e MCM-41.

Os difratogramas de raios X dos suportes e dos catalisadores preparados são apresentados na figura 3.6.

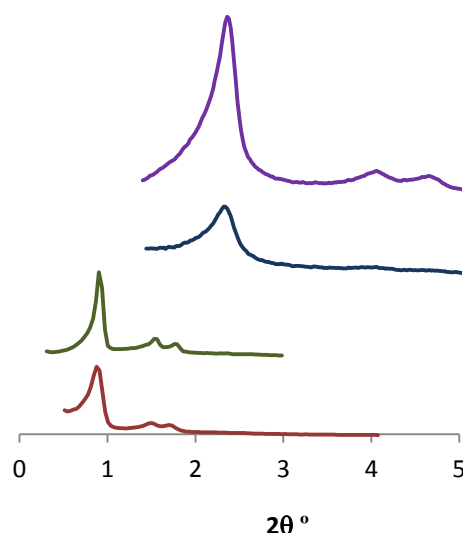


Figura 3.6 – XRD de MCM-41 (—), MCM/BDI/TEMPO (—), SBA-15 (—) e SBA/BDI/TEMPO (—).

Os difratogramas dos materiais exibem um pico intenso devido à reflexão (100) e dois picos de menor intensidade devido às reflexões (110) e (200), semelhante ao descrito na literatura para materiais mesoporosos de estrutura hexagonal ordenada (Joseph, 2005 ; Ciesla, 1999).

No difratograma do SBA/BDI/TEMPO e do MCM/BDI/TEMPO, o pico correspondente à reflexão (100) perde alguma intensidade, quando comparado com o dos suportes e as reflexões (110) e (200) tornam-se mais fracas.

Na figura 3.7 apresentam-se os perfis de TGA do SBA/BDI e do SBA/BDI/TEMPO e na figura 3.8 os perfis de TGA do MCM-41, MCM/BDI e do MCM/BDI/TEMPO.

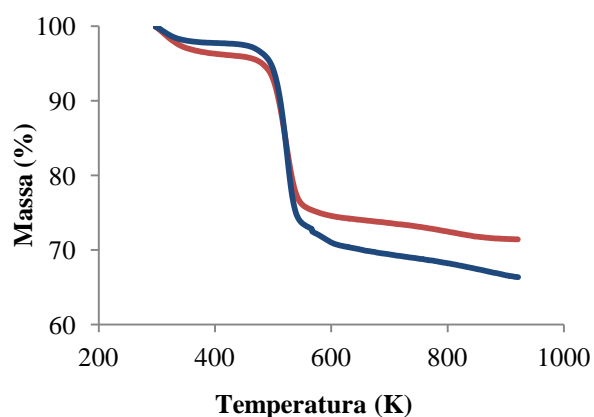


Figura 3.7 – Perfis de TGA do SBA/BDI (—) e SBA/BDI/TEMPO (—).

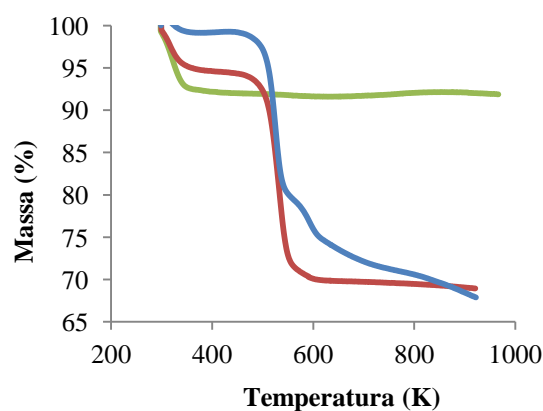


Figura 3.8 – Perfis de TGA do MCM (—), MCM/BDI (—) e MCM/BDI/TEMPO (—).

Nos perfis de TGA observa-se uma perda de massa inicial a 373 K, que pode ser atribuída à dessorção de água. Nos perfis de TGA do suporte/BDI, surge uma perda de massa proeminente a 540 K devido à perda de BDI ancorado.

Nos perfis do suporte/BDI/TEMPO, além da perda de massa inicial atribuída à dessorção de água, observa-se uma nova perda de massa a 590 K, muito mais pronunciada no catalisador MCM/BDI/TEMPO do que no SBA/BDI/TEMPO, devido à remoção de TEMPO e do ligante. Esta perda de massa deve-se, provavelmente, à remoção de moléculas de TEMPO que estão em interação devido aos maiores constrangimentos espaciais observados no MCM-41. Estas interações entre grupos funcionais vizinhos têm sido observadas também por outros autores (Fey, 2001). Estes resultados indicam que a ancoragem do ligante e do TEMPO foram devidamente alcançadas. Baseado no TGA, calculou-se a carga de TEMPO nos catalisadores, sendo $0,755 \text{ mmol}_{\text{TEMPO}}/\text{g}_{\text{SBA/BDI/TEMPO}}$ e $0,406 \text{ mmol}_{\text{TEMPO}}/\text{g}_{\text{MCM/BDI/TEMPO}}$.

Na figura 3.9 apresentam-se os perfis de DSC do BDI ancorado nos suportes e dos catalisadores.

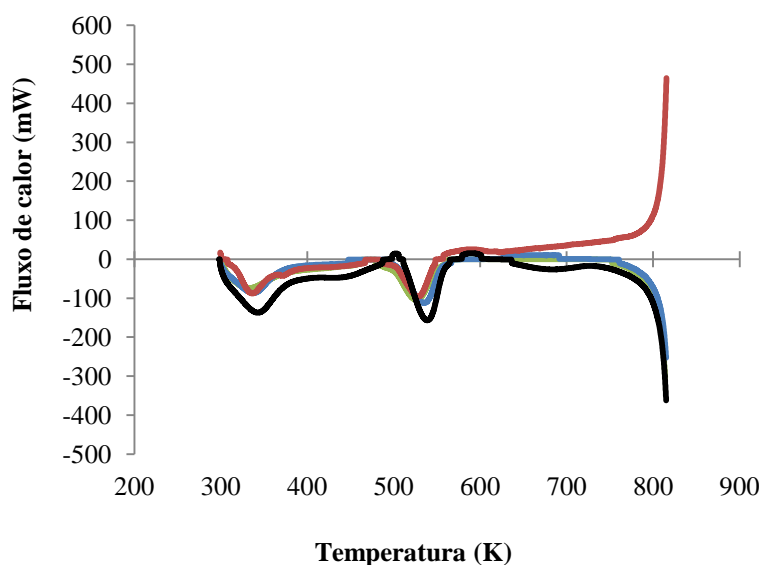


Figura 3.9 – Perfis de DSC do SBA/BDI (—), MCM/BDI (—), SBA/BDI/TEMPO (—) e MCM/BDI/TEMPO (—).

Os resultados apresentados na figura 3.9 estão de acordo com os perfis de TGA apresentados nas figuras 3.7 e 3.8, observando-se os dois picos endotérmicos a 373 K e a 540 K correspondentes à dessorção da água e da perda de material orgânico, assim como o pico exotérmico a 590 K atribuído à remoção de TEMPO e de ligante dos catalisadores.

3.3.2 Estudos reaccionais

3.3.2.1 *Oxidação de 1-butanol com SBA/BDI/TEMPO em presença de NaOCl*

A oxidação do 1-butanol origina o aldeído butanal. Estudou-se o efeito da velocidade de agitação, efectuando-se 3 ensaios nas mesmas condições mas variando-se as velocidades de agitação da mistura reaccional: 130 rpm (1), 250 rpm (2), 360 rpm (3).

Na figura 3.10 apresentam-se os perfis de concentração obtidos para o 1-butanol. Observa-se que quando aumenta a velocidade de agitação, a velocidade de reacção aumenta bastante nos instantes iniciais da reacção, devido à diminuição das limitações difusionais externas. No entanto, conforme observado no ensaio 3, a velocidade de reacção começa a diminuir, provavelmente devido à segregação de catalisador. No ensaio 1, a reacção leva mais tempo a atingir uma conversão superior a 90%, provavelmente porque a velocidades de agitação mais baixas a reacção é controlada por difusões externas. A velocidade de agitação foi optimizada a 250 rpm, atingindo-se a esta velocidade uma conversão de 98 % em aproximadamente 10 minutos.

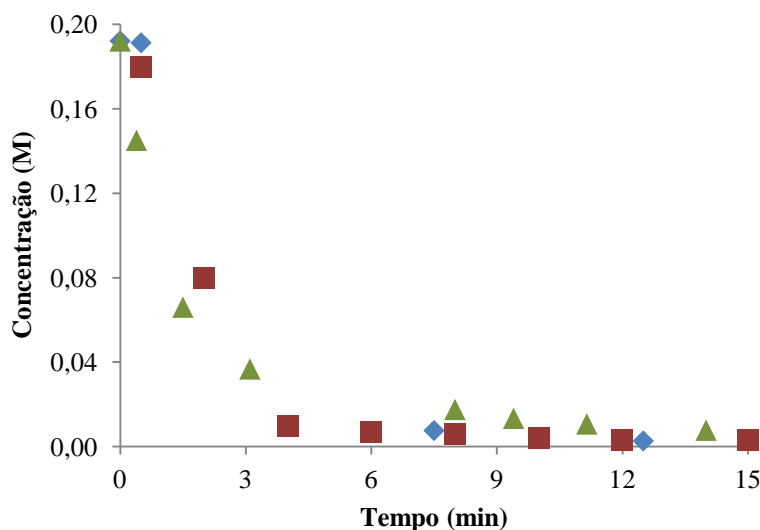


Figura 3.10 – Perfis de concentração do 1-butanol obtidos da reacção de oxidação do 1-butanol em presença de SBA/BDI/TEMPO, usando-se hipoclorito de sódio como agente oxidante.

Estudo do efeito da velocidade de agitação. (♦) 130 rpm; (■) 250 rpm e (▲) 360 rpm.

A estabilidade do catalisador SBA/BDI/TEMPO foi estudada através de três utilizações consecutivas depois da sua recuperação após cada ensaio. Na figura 3.11 apresentam-se as actividades máximas (TOF) para três ensaios consecutivos realizados com a mesma amostra de catalisador recuperado após cada ensaio.

A actividade catalítica, expressa sob a forma de “turnover” foi calculada através da seguinte expressão:

$$TOF = \frac{1}{n_{\text{catalisador}}} \frac{dn_{\text{álcool}}(t)}{dt}$$

O TOF máximo obtém-se determinando a derivada no ponto onde a inclinação é máxima, geralmente no início.

A conversão do álcool no respectivo aldeído foi determinada pela seguinte expressão:

$$X (\%) = \frac{n_{\text{álcool}}(a_0) - n_{\text{álcool}}(a)}{n_{\text{álcool}}(a_0)} \times 100$$

em que $n_{\text{álcool}}(a_0)$ é o número de moles iniciais do álcool e $n_{\text{álcool}}(a)$ é o número de moles de álcool no instante a .

O TOF foi calculado através da seguinte expressão:

$$TOF = \frac{1}{n_{\text{catalisador}}} \frac{dn_{1-\text{butanol}}(t)}{dt}$$

Assim, o TOF é calculado de forma idêntica a uma velocidade, em que divide a derivada $(\frac{dn_{1-\text{butanol}}(t)}{dt})$, pelo número de moles do complexo ($n_{\text{catalisador}}$). O TOF máximo obtém-se determinando a derivada no ponto onde a inclinação da curva cinética é máxima.

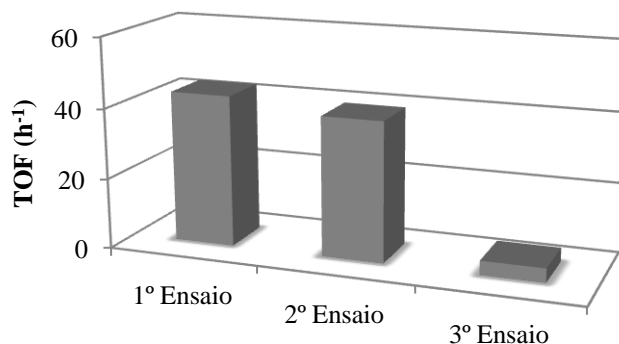


Figura 3.11 – Valores máximos de TOF (calculados através do declive máximo das curvas cinéticas do 1-butanol) obtidos em três ensaios consecutivos da oxidação do 1-butanol com o catalisador SBA/BDI/TEMPO, usando-se hipoclorito de sódio como agente oxidante.

Observa-se alguma perda de actividade na segunda utilização e perda quase total na terceira utilização, com apenas 7% de conversão ao fim de 5 minutos. A desactivação observada é provavelmente devida à hidrólise alcalina das ligações uretano, pelo que o TEMPO é, consequentemente, lixiviado do catalisador para a fase líquida homogénea, pois a reacção dá-se em condições fortemente básicas.

Este pressuposto da ocorrência de uma hidrólise pode ser confirmado através da comparação dos espectros de IV de amostras frescas e usadas de SBA/BDI/TEMPO (figura 3.12).

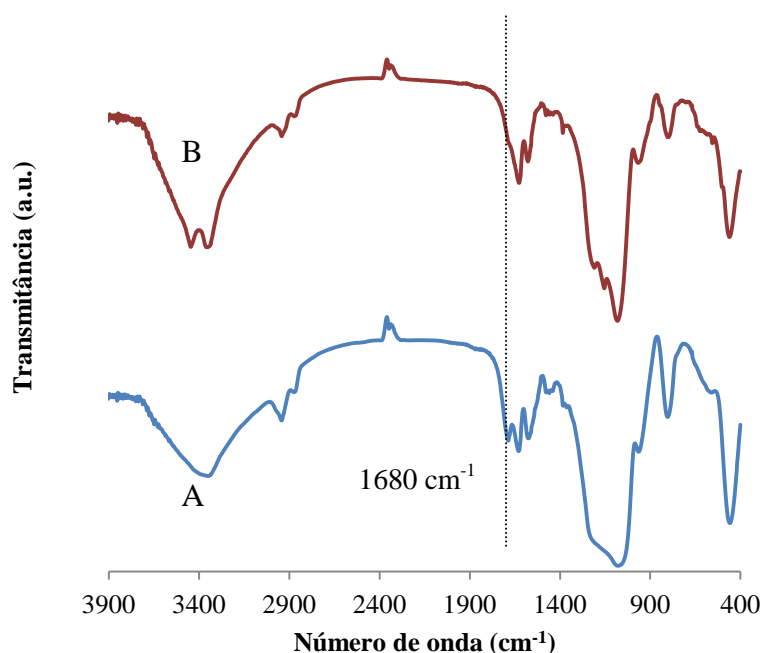


Figura 3.12 – Espectros de FTIR do SBA/BDI/TEMPO (A) e do SBA/BDI/TEMPO usado após três ensaios consecutivos na oxidação do 1- butanol a 250 rpm (B).

A linha a tracejado indica a banda a 1680 cm^{-1} atribuída ao grupo carbamato presente no espectro (A).

A banda a 1680 cm^{-1} atribuída ao grupo carbamato presente no catalisador desaparece ao fim da terceira utilização. Observa-se ainda o aparecimento de uma nova banda a 1147 cm^{-1} e uma diminuição da intensidade do pico a 820 cm^{-1} atribuído às vibrações de alongamento $\nu(\text{Si-OH})$. Estas observações são uma forte indicação não só da hidrólise do TEMPO e do agente ligante, mas também da ocorrência de uma modificação no suporte.

Face a estes resultados obtidos, verifica-se que o catalisador não é estável em reacções de oxidação com hipoclorito de sódio, devido às condições fortemente alcalinas.

3.3.2.2 *Oxidação de álcoois com SBA/BDI/TEMPO e MCM/BDI/TEMPO em presença de O₂, TBHP e H₂O₂*

Todas as reacções de oxidação originam como produto principal os respectivos aldeídos e cetona, no caso do isoborneol. No entanto, quando se utilizou TBHP, como agente oxidante, na oxidação do álcool benzílico, verificou-se que, ainda antes de 5 h de reacção, parece haver um consumo de aldeído e formação de pequenas quantidades de ácido benzóico.

Na presença de O₂ como oxidante verificou-se, independentemente do catalisador usado, uma conversão baixa (10%) de 1-butanol sendo a actividade do catalisador foi muito reduzida, deduzindo-se que este álcool primário terá uma reactividade muito baixa na presença de O₂. A tabela 3.3 mostra os resultados obtidos para a conversão, obtida no final da reacção, selectividade, obtida à conversão observada no período de tempo em que seguiu a reacção e a respectiva actividade do catalisador, expressa em TOF. Para além dos catalisadores preparados, efectuou-se ainda, para efeitos de comparação, uma reacção utilizando o catalisador homogéneo, TEMPO.

Tabela 3.3 – Oxidação do álcool benzílico (10 mmol) usando O₂ como oxidante (1 atm; 100-110 mL.min⁻¹) e DMF como solvente realizada à temperatura ambiente.

Catalisador	X ^a (%)	TOF ^b (h ⁻¹)	Selec. ^c (%)
TEMPO	75	6,89	99
SBA/BDI/TEMPO	23	7,56	100
MCM/BDI/TEMPO	34	8,202	100

^a Conversão obtida no final da de reacção;

^b Actividade inicial expressa em TOF;

^c Selectividade para o benzaldeído à conversão obtida no final da reacção.

Os catalisadores preparados apresentam maior actividade inicial do que o TEMPO livre. No entanto à medida que a reacção prossegue, os valores da actividade diminuem drasticamente e a conversão é muito inferior à conversão obtida quando se utilizou o TEMPO livre. Estes resultados sugerem que as condições experimentais utilizadas não são as mais adequadas. De facto Karimi et al. (Karimi, 2007) obtiveram resultados muito melhores com conversões superiores a 95 % em 90 minutos de reacção. No entanto, nesta reacção, os autores utilizaram, como solvente o ácido acético a 323 K, o que poderá por em causa a estabilidade dos suportes.

Na tabela 3.4 apresentam-se os resultados obtidos para a conversão obtida no final da reacção, selectividade (obtida à conversão observada no final da reacção) e a respectiva actividade inicial do catalisador, expressa em TOF, da oxidação do álcool benzílico, 1-octanol e isoborneol estudados na presença de TBHP/H₂O₂ e DMF/acetonitrilo.

Tabela 3.4 – Oxidação do álcool benzílico (10 mmol) usando TBHP ou H₂O₂ (40 mmol) como oxidante e DMF ou acetonitrilo como solventes realizada à temperatura ambiente.

Álcool	Catalisador	Solvente	Oxidante	X ^a (%)	TOF ^b (h ⁻¹)	Selec. ^c (%)
Álcool benzílico	SBA/BDI/TEMPO	DMF	TBHP	88	26,85	94
	MCM/BDI/TEMPO	DMF	TBHP	70	32,84	89
	SBA/BDI/TEMPO	Aceton.	TBHP	89	52,57	87
	MCM/BDI/TEMPO	Aceton.	TBHP	87	75,67	81
	SBA/BDI/TEMPO	DMF	H ₂ O ₂	17	1,77	100
	MCM/BDI/TEMPO	DMF	H ₂ O ₂	10	1,63	100
1-Octanol	SBA/BDI/TEMPO	DMF	TBHP	8	5,89	80
	MCM/BDI/TEMPO	DMF	TBHP	7	9,87	87
	SBA/BDI/TEMPO	DMF	H ₂ O ₂	0,2	0	100
	MCM/BDI/TEMPO	DMF	H ₂ O ₂	0	0	0
	SBA/BDI/TEMPO	Aceton.	TBHP	24	1,50	81
	MCM/BDI/TEMPO	Aceton.	TBHP	4	4,90	86
Isoborneol	SBA/BDI/TEMPO	Aceton.	TBHP	94	125,73	98
	MCM/BDI/TEMPO	Aceton.	TBHP	90	155,87	98

^a Conversão obtida no final da de reacção;

^b Actividade inicial expressa em TOF;

^c Selectividade para o benzaldeído à conversão obtida no final da reacção.

O TOF é mais elevado para o álcool benzílico do que para o 1-octanol. Um resultado semelhante foi também observado por outros autores (Sheldon, 2006 ; Mannam, 2008).

O TOF inicial, assim como os valores de conversão, são mais elevados nos sistemas com O_2 do que com H_2O_2 , (figura 3.13).

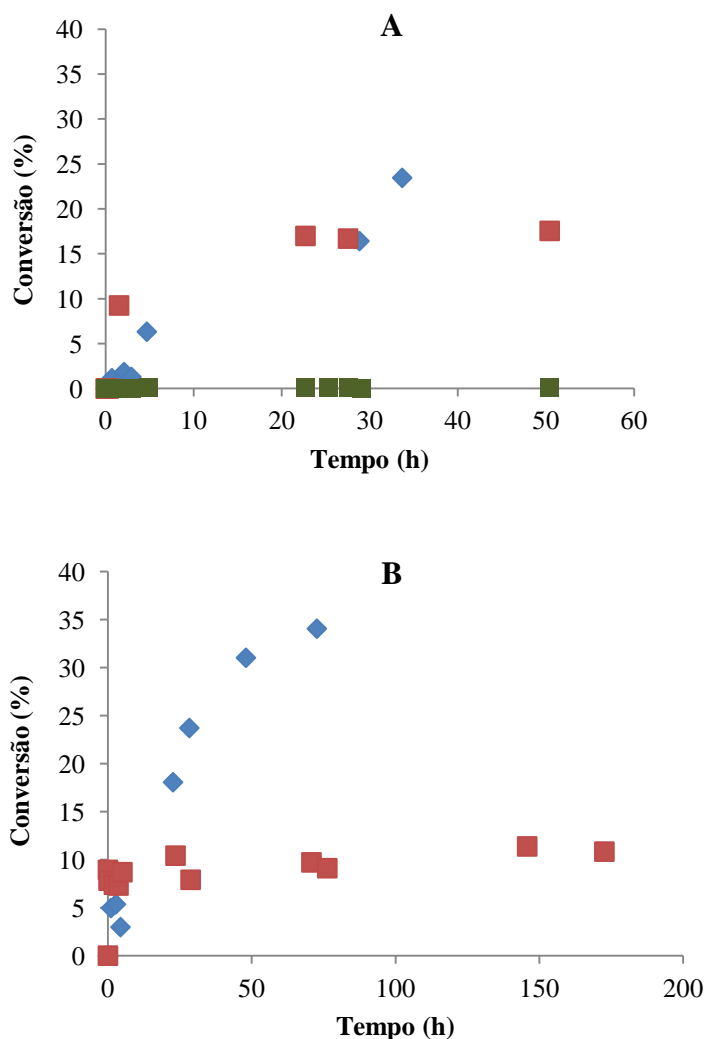


Figura 3.13 – Perfis de conversão para os sistemas álcool-SBA/BDI/TEMPO-oxidante-DMF (A: \blacklozenge - álcool benzílico/ O_2 , \blacksquare - álcool benzílico/ H_2O_2 , \blacksquare - 1-octanol/ H_2O_2) e para os sistemas álcool benzílico-MCM/BDI/TEMPO-oxidante-DMF (B: \blacklozenge - O_2 , \blacksquare - H_2O_2).

Quando se utiliza H_2O_2 como agente oxidante na oxidação do álcool benzílico, obtêm-se 17 e 10 % de conversão com SBA/BDI/TEMPO e MCM/BDI/TEMPO respectivamente. Na oxidação de 1-octanol na presença de SBA/BDI/TEMPO e MCM/BDI/TEMPO e usando H_2O_2 como agente oxidante não se observou conversão do substrato. Este resultado sugere a ocorrência de uma decomposição do peróxido muito mais rápida que a oxidação do álcool. Este efeito deve-se provavelmente a uma certa hidrofobicidade da superfície da sílica, conduzindo a uma baixa quantidade de peróxido no interior do sistema poroso do catalisador. Isto resulta na destruição do peróxido por reacções de oxidação redução catalisadas pelo metal, na solução homogênea.

Na figura 3.14 apresenta-se o efeito do agente oxidante nas reacções de oxidação do álcool benzílico, com DMF como solvente e usando os catalisadores preparados, no TOF inicial, na conversão e na selectividade à conversão máxima.

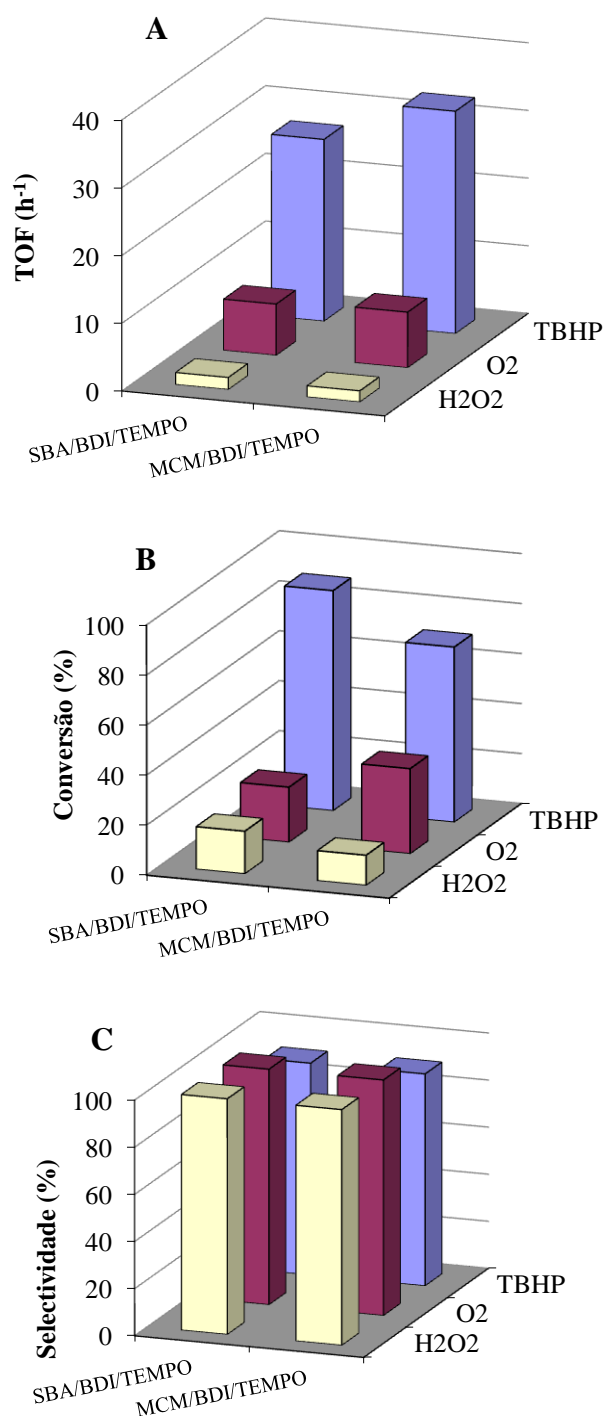
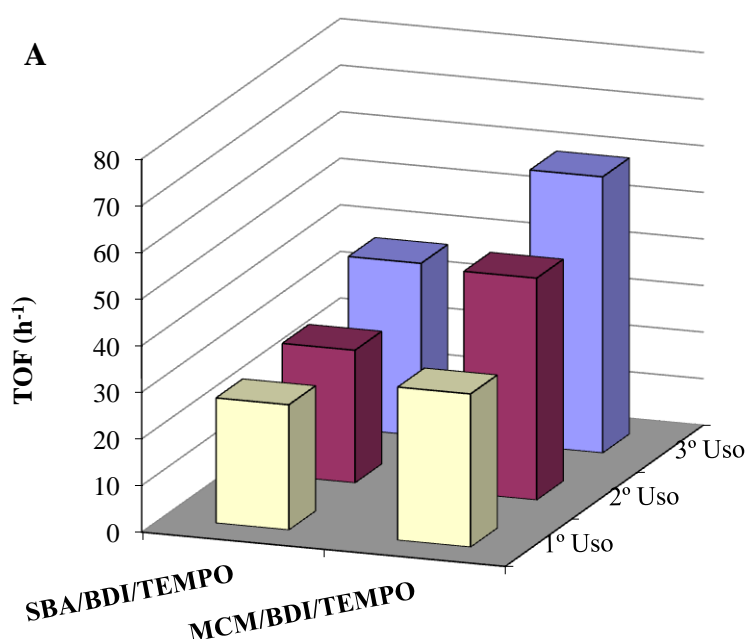


Figura 3.14 – Oxidação do álcool benzílico (10 mmol) na presença de O₂ (1 atm, 100-110 mL.min⁻¹), TBHP ou H₂O₂ (40 mmol) e DMF como solvente realizada à temperatura ambiente.

Efeito do agente oxidante no TOF inicial (A), na conversão (B) e na selectividade para o benzaldeído à conversão obtida no final da reacção (C).

O TBHP demonstrou ser o melhor agente oxidante, com conversões e actividades superiores para ambos os catalisadores estudados. Sob as mesmas condições, o catalisador suportado no MCM-41 é mais activo do que o catalisador suportado em SBA-15. Durante o processo da ancoragem do TEMPO, é expectável que as limitações difusionais conduzam a uma distribuição heterogénea do TEMPO ancorado ao longo do sistema poroso do suporte, com uma superfície externa mais rica em TEMPO do que a superfície interna. Como o SBA-15 tem um volume poroso superior ao do MCM-41 (tabela 3.2), são esperadas maiores limitações difusionais neste último. Consequentemente é de esperar uma maior heterogeneidade na distribuição do TEMPO nas partículas do MCM-41 com uma fracção maior de TEMPO na superfície externa das partículas do MCM-41, o que poderá explicar a maior actividade exibida por este catalisador.

Os catalisadores foram reutilizados em mais duas reacções consecutivas, na mesma relação catalisador/substrato, após terem sido recuperados da mistura reaccional por filtração, lavados e secos, utilizando o melhor agente oxidante, TBHP. Na figura 3.15 apresentam-se os resultados obtidos (TOF, conversão obtida no final da reacção, selectividade) em três reacções consecutivas na oxidação do álcool benzílico. Apesar da estabilidade verificada na selectividade para o benzaldeído, observa-se uma diminuição da conversão quando se utilizam os catalisadores numa terceira reacção. Observa-se que a actividade dos catalisadores aumentou da segunda para a terceira utilização. Este aumento verificado na actividade dos catalisadores deve-se, provavelmente, à perda de algum material da superfície externa das partículas do catalisador, conduzindo a um aumento da acessibilidade do agente oxidante ao sistema poroso do catalisador.



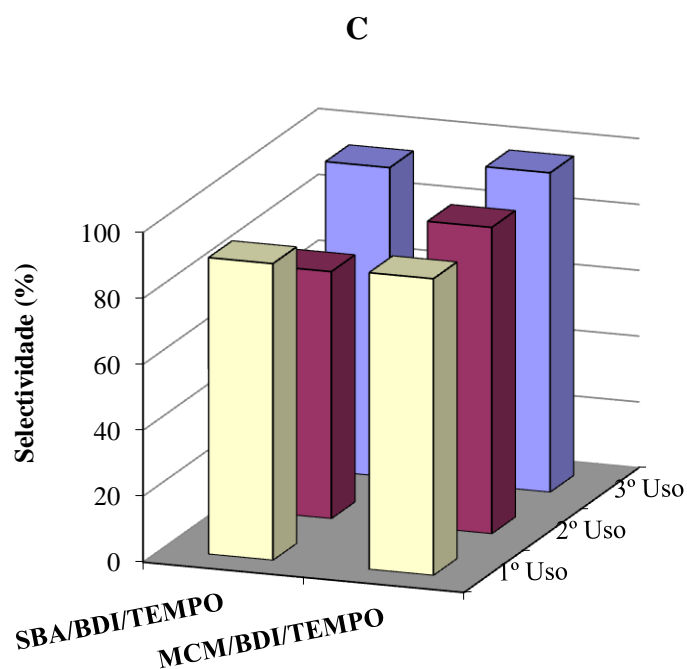
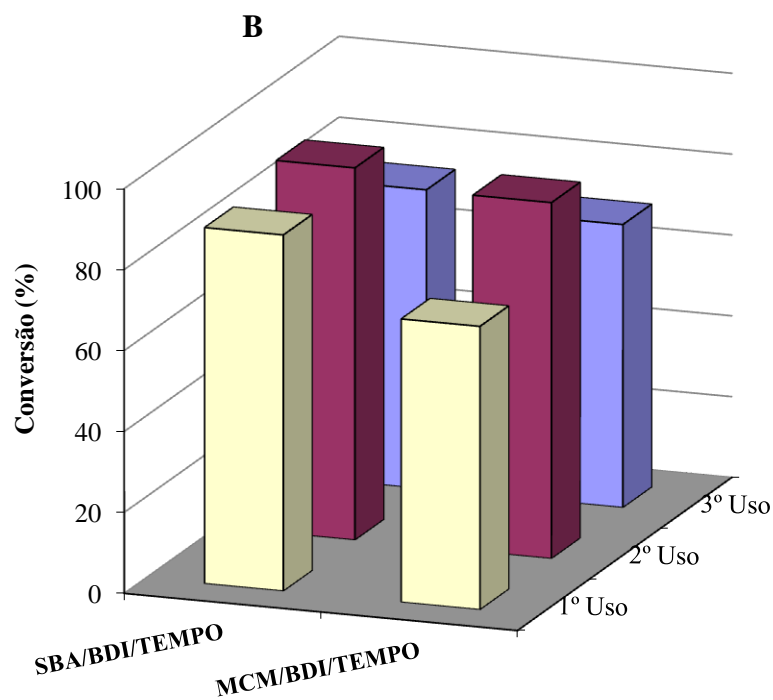
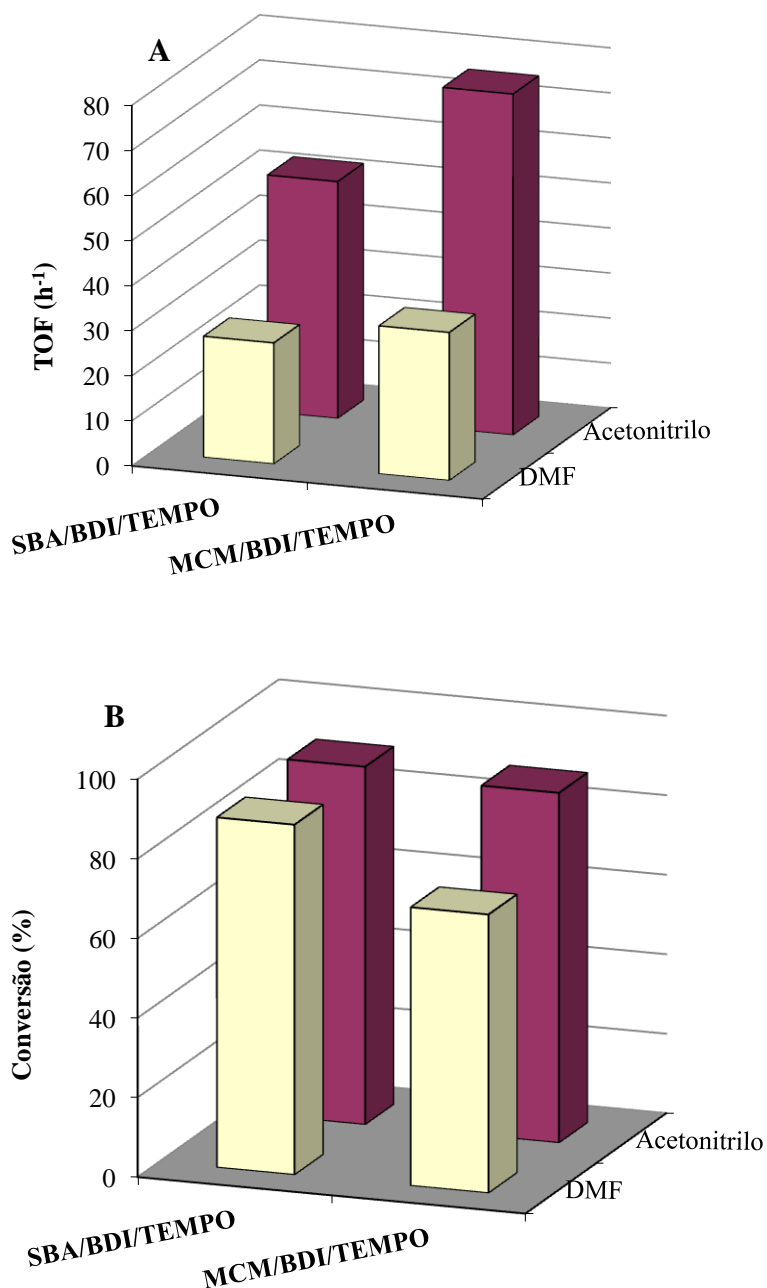


Figura 3.15 – Oxidação do álcool benzílico (10 mmol) na presença de TBHP (40 mmol) e DMF como solvente realizada à temperatura ambiente.

Estudo de três reacções consecutivas. TOF inicial (A), conversão obtida no final da reacção (B) e selectividade para o benzaldeído à conversão obtida no final da reacção (C).

De acordo com a literatura (Du, 2010), o solvente poderá ter algum efeito na oxidação de álcoois. Pelo que, o efeito do solvente também foi estudado na oxidação do álcool benzílico. A figura 3.16 mostra o efeito do solvente no TOF inicial, na conversão obtida no final da reacção e na selectividade para o benzaldeído à conversão observada no final da reacção. Verifica-se que quando se utiliza acetonitrilo, como solvente, a actividade é maior para ambos os catalisadores, sugerindo que o acetonitrilo terá um efeito melhor que a DMF. As conversões obtidas no final da reacção também são maiores (tabela 3.4), observando-se ainda um aumento da conversão e uma diminuição da selectividade quando se utiliza o catalisador MCM/BDI/TEMPO.



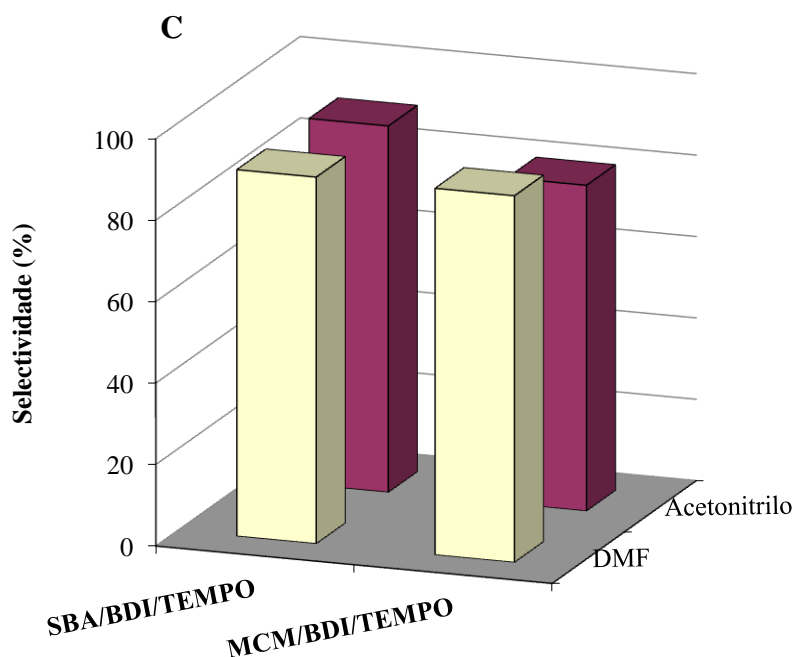


Figura 3.16 – Oxidação do álcool benzílico (10 mmol) na presença de TBHP (40 mmol) realizada à temperatura ambiente.

Efeito do solvente no TOF inicial (A), na conversão obtida no final da reacção (B) e na selectividade observada à conversão obtida no final da reacção para o benzaldeído (C).

Após a optimização das condições de oxidação, TBHP como agente oxidante e acetonitrilo como solvente, estudou-se a oxidação do 1-octanol e do isoborneol. O isoborneol é o álcool mais reactivo quando comparado com os álcoois primários, álcool benzílico e 1-octanol (figura 3.17). No entanto, na oxidação do isoborneol, parece haver um abrandamento da velocidade de reacção, provavelmente devido a uma maior ocupação dos centros activos, sugerindo um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshellwood. Por outro lado, na oxidação do álcool benzílico, os resultados sugerem que uma pequena parte do benzaldeído se tenha oxidado a ácido benzoico, provavelmente devido ao prolongamento da reacção.

Nestas condições, o 1-octanol não é muito reactivo. Estes resultados são consistentes com a literatura, em que os álcoois benzílicos são mais reactivos do que os álcoois alifáticos (Mannam, 2008). A baixa conversão (24 %) verificada para o 1-octanol sugere também que a decomposição do agente oxidante ocorreu mais depressa do que a oxidação do álcool.

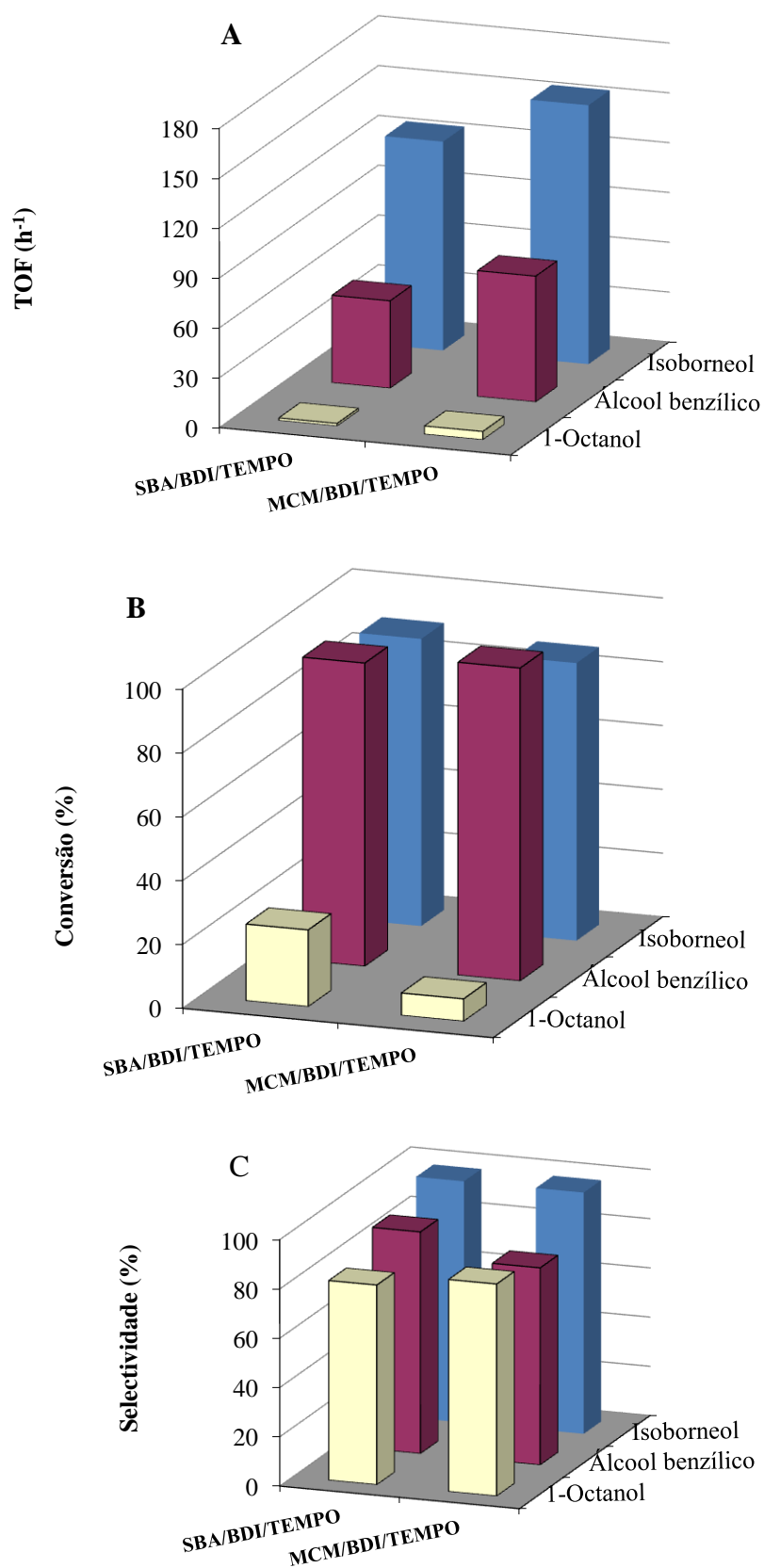


Figura 3.17 – Oxidação de álcoois (10 mmol) usando TBHP (40 mmol) como oxidante e acetonitrilo como solvente.

Efeito do álcool no TOF inicial (A), na conversão obtida no final da reacção (B) e na selectividade à conversão obtida no final da reacção (C).

De modo a testar a estabilidade do catalisador, foi efectuada uma segunda utilização dos catalisadores na reacção de oxidação do isoborneol com TBHP e acetonitrilo, não se detectando diferenças significativas na conversão e na selectividade.

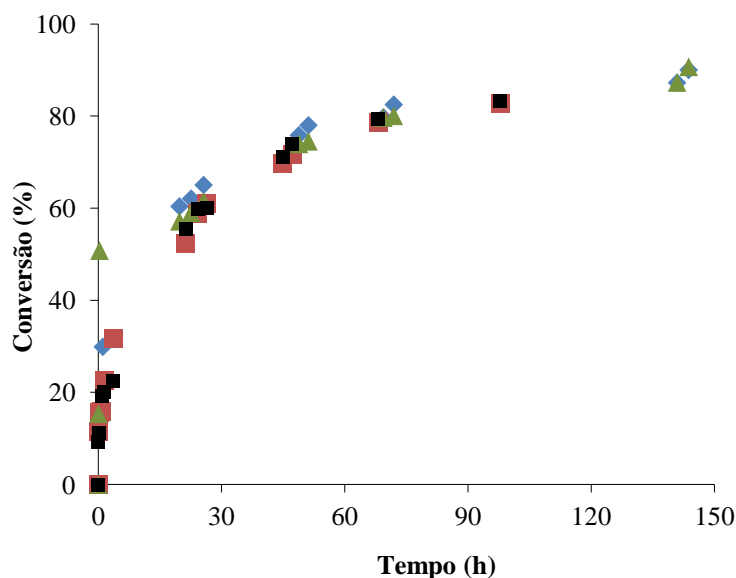


Figura 3.18 – Perfis de conversão do isoborneol (10 mmol) com SBA/BDI/TEMPO (♦ - 1ª utilização, ■ - 2ª utilização) e MCM/BDI/TEMPO (▲ - 1ª utilização, ■ - 2ª utilização), na presença de TBHP (40 mmol) como oxidante e acetonitrilo como solvente, em duas utilizações sucessivas do catalisador.

Estes resultados são uma indicação da boa estabilidade dos catalisadores nos sistemas reactivos ao contrário do que foi observado quando se utiliza hipoclorito de sódio como agente oxidante.

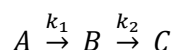
3.3.3 Modelação cinética

A oxidação do álcool benzílico, na presença de TBHP, originou a formação de pequenas quantidades de ácido benzóico. Segundo Fey et al. (Fey, 2001), os aldeídos formados podem ser convertidos nos ácidos carboxílicos, quando as reacções são prolongadas durante algum tempo ou na presença de excesso de oxidante.

Com base no descrito anteriormente, estabeleceu-se um modelo cinético para a oxidação do álcool benzílico, baseando-se num mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood:

1. Assume-se largo excesso de reagente oxidante, pelo que a sua concentração pode ser considerada constante.

2. Os reagentes adsorvem nos centros TEMPO, formando complexos de superfície. As reacções químicas ocorrem com estes últimos.
3. Tanto na oxidação do álcool benzílico como na oxidação do isoborneol assume-se que as reacções de superfície são os passos controladores e que são de 1ª ordem, observando-se o esquema reaccional consecutivo seguinte, onde A representa o álcool benzílico, B representa o benzaldeído e C representa o ácido benzoico:



Com base nestas condições, as velocidades de reacção das duas reacções pseudo-elementares são expressas como:

$$r_1 = k_1 C_A \cdot v \quad (1)$$

$$r_2 = k_2 C_B \cdot v \quad (2)$$

onde k_1 e k_2 são as constantes cinéticas das reacções 1 e 2, respectivamente, e v representa a fracção dos centros activos livres e que pode ser escrita como:

$$\frac{1}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C} \quad (3)$$

onde K_A , K_B e K_C são as constantes de adsorção.

Para um reactor descontínuo, as equações de balanço molar podem ser descritas como:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V} (-r_1) \quad (4)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{W}{V} (r_1 - r_2) \quad (5)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{W}{V} r_2 \quad (6)$$

onde W é a massa de catalisador usada na reacção e V é o volume da mistura reaccional.

O modelo desenvolvido foi ajustado aos valores experimentais obtidos com os catalisadores.

Na figura 3.19 são apresentados os ajustes obtidos pelo modelo, aos valores experimentais.

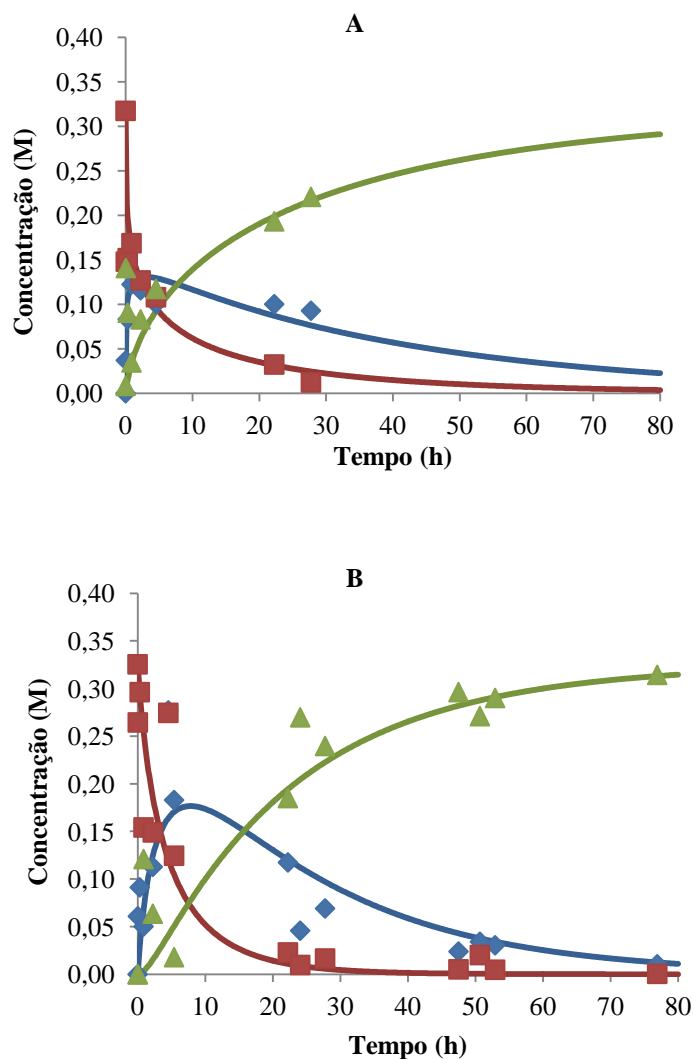


Figura 3.19 – Reacção de oxidação do álcool benzílico (10 mmol) usando TBHP (40 mmol) como oxidante e acetonitrilo como solvente, na presença de SBA/BDI/TEMPO (A) e MCM/BDI/TEMPO (B), realizada à temperatura ambiente.

Ajuste do modelo (linhas) aos valores experimentais obtidos (♦ - Benzaldeído, ■ - Álcool benzílico, ▲ - Ácido benzóico).

Da mesma forma, é proposto um modelo cinético para a oxidação do isoborneol a cânfora, assumindo-se um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood, um esquema reaccional irreversível $A \rightarrow B$ e hipóteses idênticas às enunciadas acima. Neste caso, a velocidade de reacção expressa-se como:

$$r = k C_A \cdot \theta \quad (6)$$

onde k é a constante cinética da reacção, C_A , é a concentração do isoborneol e θ representa a fracção dos centros activos livres do catalisador:

$$\frac{1}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad (7)$$

Para um reactor descontínuo, as equações de balanço molar podem ser descritas como:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V}(-r) \quad (8)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{W}{V}(r) \quad (9)$$

onde W é a massa de catalisador usada na reacção e V é o volume da mistura reaccional.

O modelo desenvolvido foi ajustado aos valores experimentais obtidos com os catalisadores. Na figura 3.20 são apresentados os ajustes obtidos pelo modelo, aos valores experimentais.

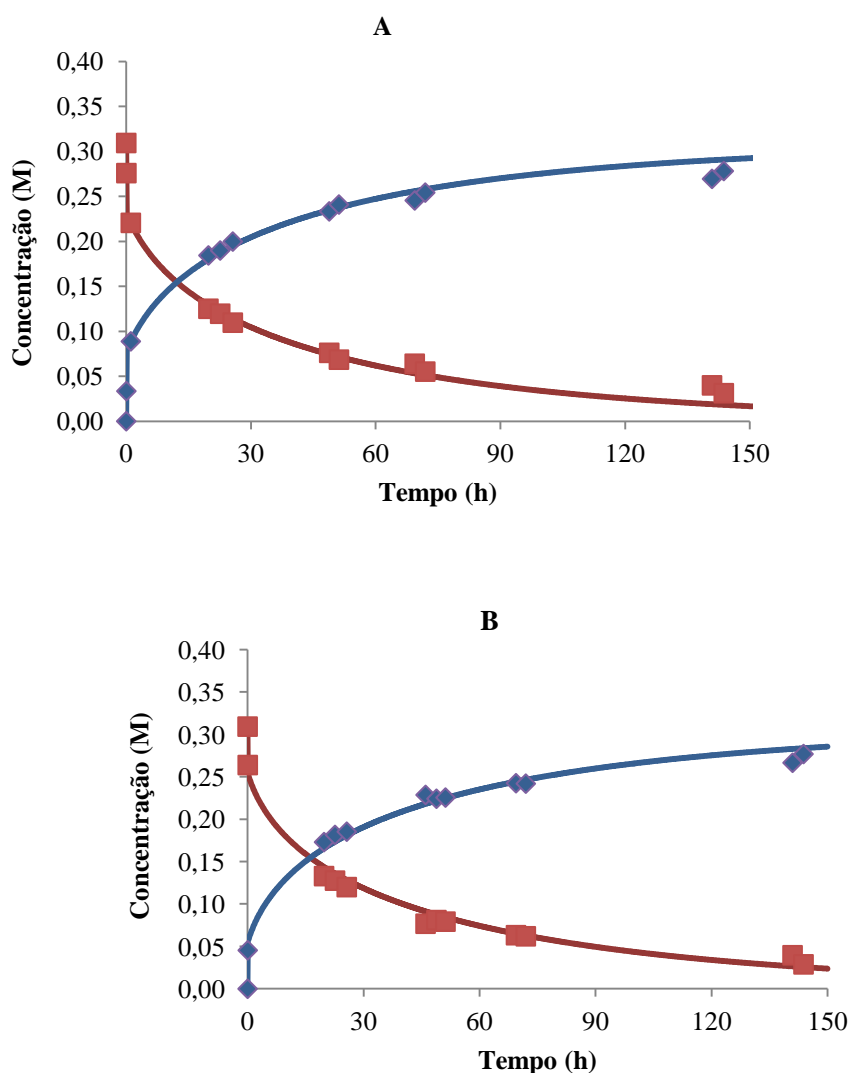


Figura 3.20 – Reacção de oxidação do isoborneol (10 mmol) usando TBHP (40 mmol) como oxidante e acetonitrilo como solvente, na presença de SBA/BDI/TEMPO (A) e MCM/BDI/TEMPO (B) à temperatura ambiente.

Ajuste do modelo (linhas) aos valores experimentais obtidos (■ - Isoborneol, ◆ - Cânfora).

Os parâmetros do modelo calculados são apresentados na tabela 3.5. Destes resultados salientam-se os elevados valores assumidos pelas constantes de adsorção do produto final, K_C , no caso

da reacção do álcool benzílico e K_B , no caso da reacção do isoborneol. Como parece não existir uma explicação lógica para uma tão forte adsorção do produto final, o qual é de natureza diferente em ambas as reacções (um ácido carboxílico, no primeiro caso e uma cetona, no segundo) os valores elevados das constantes de adsorção dos produtos finais parecem apenas indicar uma cada vez mais acentuada diminuição da velocidade da reacção, à medida que esta progride. Uma vez que não se observa uma significativa desactivação dos catalisadores, este acentuado abaixamento da velocidade de reacção deve-se, muito provavelmente, ao consumo do reagente oxidante pelas reacções concorrentes de decomposição deste último.

Tabela 3.5 – Modelação da oxidação do álcool benzílico e do isoborneol sobre os catalisadores SBA/BDI/TEMPO e MCM/BDI/TEMPO (Condições: álcool: 10mmol, oxidante: TBHP: 40 mmol, solvente: acetonitrilo). Valores dos parâmetros obtidos por ajuste do modelo aos dados experimentais.

	SBA/BDI/TEMPO		MCM/BDI/TEMPO	
	Álcool benzílico	Isoborneol	Álcool benzílico	Isoborneol
$k_1 (\text{dm}^3/\text{h} \cdot \text{mol}_{\text{TEMPO}})$	610	458	374	522
$k_2 (\text{dm}^3/\text{h} \cdot \text{mol}_{\text{TEMPO}})$	530	-	152	-
$K_A (\text{dm}^3/\text{mol})$	3	2,3	9	0.4
$K_B (\text{dm}^3/\text{mol})$	6	695	23	493
$K_C (\text{dm}^3/\text{mol})$	390	-	34	-

3.4 Conclusões

O 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO) foi imobilizado em SBA-15 e MCM-41, através de uma metodologia de ancoragem pós-síntese, usando-se BDI como agente de ligação. Durante este processo de imobilização, a estrutura dos suportes não sofreu alterações significativas. Os catalisadores preparados foram testados em reacções de oxidação de álcoois primários e secundários. Nas reacções de oxidação do 1-butanol, do 1-octanol e do álcool benzílico obtêm-se como produtos da reacção os respectivos aldeídos, butanal, octanal e benzaldeído. Na presença de TBHP como oxidante, a reacção não para no aldeído, prosseguindo com a oxidação deste a ácido carboxílico, dando origem à

formação de ácido benzóico. A reacção de oxidação do isoborneol origina principalmente a formação da cetona cânfora.

Na reacção de oxidação com NaOCl como oxidante verifica-se que o catalisador apresenta actividades iniciais elevadas, atingindo-se praticamente 100 % de conversão em menos de 30 minutos. No entanto, observa-se uma desactivação do catalisador em utilizações subsequentes, sendo a actividade praticamente negligenciável após a terceira utilização. Esta desactivação pode-se dever à ocorrência de hidrólise das ligações uretano do agente de ligação.

Nas reacções de oxidação com outros reagentes oxidantes, O_2 , TBHP e H_2O_2 , estudou-se o efeito do oxidante, do solvente e do reagente na actividade inicial, na conversão do álcool e na selectividade observadas no final da reacção.

O agente oxidante que apresentou maior TOF inicial e maiores valores de conversão no final da reacção foi o TBHP para os dois catalisadores usados na reacção de oxidação do álcool benzílico. O menor valor de TOF foi obtido com H_2O_2 provavelmente devido a uma rápida decomposição do peróxido, verificando-se também uma conversão muito limitada. Os valores de TOF das reacções realizadas com oxigénio também são inferiores ao das reacções realizadas com TBHP. No entanto, com este oxidante, parece não haver limitações na conversão, sendo possível a obtenção de maiores valores de conversão, apesar da baixa actividade verificada.

Quando se utilizou acetonitrilo como solvente, o TOF inicial foi superior, concluindo-se que o solvente pode influenciar a actividade do catalisador e a conversão do álcool.

Os catalisadores são muito eficientes nas reacções de oxidação do álcool secundário isoborneol, no sistema TBHP/acetonitrilo, com actividades muito superiores às verificadas com o álcool benzílico. Os catalisadores apresentam boa estabilidade, sem perda de actividade ou de alterações significativas na conversão observada no final da reacção e na selectividade à conversão obtida no final da reacção após utilizações sucessivas com a mesma amostra de catalisador. No entanto, parece haver um abrandamento da velocidade de reacção, superior ao que seria de esperar pelo consumo do álcool. A modelação cinética, assumindo um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood, conduz a valores muito elevados da constante de adsorção do produto final, o que sugere o consumo rápido do reagente oxidante com a consequente violação de uma das hipóteses do modelo, que era a constância da concentração deste reagente.

4 Membranas catalíticas poliméricas bifuncionais usadas na síntese de cânfora a partir do canfeno

A utilização de membranas catalíticas bifuncionais encontra-se descrita na literatura para aplicações diversas. Tas et al. preparam membranas de PDMS bifuncionais combinando ácidos de Brönsted com complexos de Ru–binap para a hidrogenação enantioselectiva de acetoacetato de metilo (Tas, 1997). Os resultados demonstraram que o catalisador bifuncional apresenta uma actividade maior quando comparado com o catalisador homogéneo. Nestas condições foi ainda possível verificar a total ausência de lixiviação do catalisador.

Revillon et al. (Revillon, 2001) também prepararam catalisadores bifuncionais suportados em matrizes poliméricas para a preparação de bisfenol A. Os autores prepararam materiais fortemente ácidos com grupos tiol e grupos ácidos, consistindo na modificação de copolímeros de estireno-divinilbenzeno, com o objectivo de obter simultaneamente uma capacidade ácida suficiente e elevada selectividade (utilizando um razão tiol/ácido adequada) e uma melhoria da acessibilidade aos centros activos (optimizando a morfologia). Os catalisadores foram utilizados na síntese de bisfenol A a partir do fenol na presença de acetona, a 353 K e os resultados foram comparados com os obtidos utilizando uma resina sulfónica comercial, obtendo-se no primeiro caso, melhores valores de conversão e selectividade para o bisfenol A.

Sasidharan et al. (Sasidharan, 2011) prepararam um catalisador bifuncional contendo centros ácidos e básicos. O material de partida, que consistiu numa sílica mesoporosa foi funcionalizado com 3-aminopropiltriétoxissilano. Posteriormente, pela adição pós-síntese de NaHSO_3 , o catalisador consistiu num material com grupos $-\text{NH}_2$ e $-\text{HSO}_3$. Este catalisador foi usado numa reacção de catálise ácida de desacetalação de um dimetilacetal, com formação do respectivo aldeído, seguida de uma reacção de catálise básica de condensação nitro-aldólica (figura 4.1). Foram obtidos bons valores de conversão e de selectividade para o produto aldólico enquanto que com o catalisador homogéneo análogo não se verificou a formação do produto aldólico final.

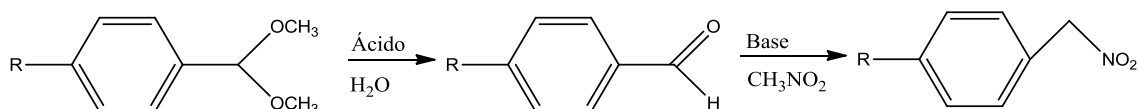


Figura 4.1 – Reacção de desacetalação seguida de condensação nitro-aldólica (Sasidharan, 2011).

Este tipo de reacções tem sido estudada por outros autores recorrendo ao uso de diferentes catalisadores bifuncionais. Wang et al. (Wang, 2012) prepararam um catalisador bifuncional

consistindo no SBA-15 com elevado teor de Al, que contribui para a acidez do material bifuncional, e grupos funcionais de -NH_2 . Shang et al. (Shang, 2011) prepararam um catalisador semelhante, usando o MCM-41 como material de partida. Zeidan e Davis (Zeidan, 2007) utilizaram o catalisador bifuncional apresentado na figura 4.2 que foi utilizado apenas na reacção de condensação nitro-aldólica para avaliar a acção conjunta de centros ácidos e básicos no mesmo material. Para efeitos de comparação, foram também usados os mesmos catalisadores apenas com centros ácidos ou centros básicos. Os resultados obtidos permitiram demonstrar o bom desempenho do catalisador bifuncional, pela cooperação entre os centros ácidos e básicos, obtendo-se melhores valores de actividade, conversão e selectividade.

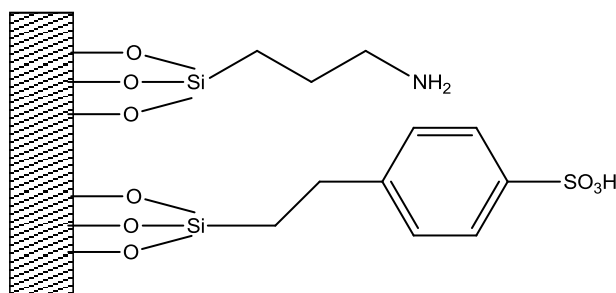


Figura 4.2 – Catalisador bifuncional com grupos funcionais ácidos e básicos (Zeidan, 2007).

Neste capítulo estuda-se a síntese de cânfora a partir do canfeno a 323 K, com membranas poliméricas bifuncionais. As membranas possuem centros activos ácidos, para realizar a hidratação de canfeno a isoborneol, e centros activos de oxidação, para converter o isoborneol a cânfora. As matrizes poliméricas bifuncionais preparadas foram:

1. Compósitos consistindo em HPMo@USY imobilizados em PVA e PDMS (Capítulo 4.1);
2. Catalisadores compósitos de $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien}]\text{@NaY}$ imobilizado em matrizes poliméricas de PVA reticuladas com ácido sulfosuccínico (Capítulo 4.2);
3. Membrana compósita de SBA/BDI/TEMPO imobilizado numa matriz polimérica de PVA funcionalizada com ácido sulfoacético e reticulada com glutaraldeído (Capítulo 4.3).

4.1 Catalisadores poliméricos bifuncionais baseados em ácido dodecamolibdofosfórico

4.1.1 Introdução

No capítulo 2, estudou-se o desempenho do HPMo encapsulado nas supercavidades do zeólito USY na hidratação do canfeno. Como foi referido, os heteropoliácidos podem ser imobilizados em vários suportes, entre os quais materiais poliméricos, que apresentam algumas vantagens (Song, 2003). Para além da sua preparação ser relativamente fácil, a dispersão de heteropoliácidos em materiais poliméricos é efectuada de uma forma uniforme com uma melhoria das suas propriedades (Lee, 1996 ; Lee, 1997), usando um solvente comum ou uma mistura de solventes aquando da sua preparação. Por exemplo, Song et al. imobilizaram o HPMo em poli(sulfona) (PSF) e poli(óxido de fenileno) (PPO), usando uma mistura de solventes composta por metanol e clorofórmio (Song, 2003), e aplicado nas sínteses de álcool tert-butilico (TBA) em fase líquida e éter tert-butil etílico (ETBE). Este material compósito apresentou uma actividade catalítica maior do que o HPMo homogéneo.

Os heteropoliácidos possuem propriedades catalíticas ácidas e de oxi-redução, podendo ser utilizados como catalisadores bifuncionais (Kozhevnikov, 1995 ; Kozhevnikov, 1998). A possibilidade de se poder alterar as propriedades catalíticas, ácidas e de oxi-redução dos heteropoliácidos, através da escolha do solvente e do polímero, também constitui uma vantagem (Kozhevnikov, 1998 ; Lee, 1996). Pozniczek et al. (Pozniczek, 1991) prepararam filmes de poliacetileno incorporados com ácido molibdofosfórico que foram testados na conversão de álcool etílico. O álcool etílico converte-se em etileno e éter dietílico através de uma reacção de catálise ácida e em acetaldeído através de uma reacção de oxidação. O catalisador demonstrou possuir actividade ácida (na formação de etileno e éter dietílico) e de oxidação (na formação de acetaldeído). Hasik et al. (Hasik, 1994) também dispersaram o HPMo em polianilina com boas actividades ácidas e de oxidação.

Para além destas propriedades, os HPA apresentam igualmente comportamentos de adsorção. Choi et al. dispersaram um HPA em PPO, em PSF e em acetato de celulose (Choi, 2000) que foram aplicados na síntese e na decomposição de éter tert-butil metílico (MTBE) em fase gasosa, em que os melhores resultados foram verificados quando se utiliza o material polimérico PPO.

As propriedades catalíticas ácidas e redox dos heteropoliácidos podem ser aproveitadas para preparar catalisadores bifuncionais e multifuncionais (Misono, 2001). Nesta secção estuda-se o desempenho catalítico do HPMo imobilizado no zeólito USY e disperso em matrizes poliméricas de poli(álcool vinílico) (PVA) e polidimetilsiloxano (PDMS) na síntese da cânfora a partir do canfeno. A

membrana de PVA foi reticulada com um ácido dicarboxílico (ácido succínico) com o objectivo de melhorar a estabilidade da membrana e alterar o balanço hidrofóbico/hidrofílico.

O HPMo foi imobilizado na matriz de PVA quer na sua forma livre quer encapsulado em USY. A imobilização de HPMo livre na matriz do PDMS não foi possível, por o heteropoliácido interferir com a reacção de reticulação do polímero.

4.1.2 Condições experimentais

4.1.2.1 Preparação das membranas catalíticas

As membranas de PVA (Merck) foram preparadas por dissolução de PVA em dimetilsulfóxido (Riedel-de-Haën) a 353 K e adicionando-se uma quantidade apropriada de ácido succínico (Merck) para obter 10 % de reticulação e HPMo (10 %). O grau de reticulação do polímero (y), assumindo-se a reacção de esterificação completa, é calculado como:

$$y = \frac{2 \times n_{\text{suc}}}{n_{\text{OH}}} \times 100$$

onde n_{suc} é o número de moles de ácido succínico e n_{OH} é o número de moles de grupos hidroxilo no PVA. Esta mistura foi agitada durante 1 h a 383 K e de seguida espalhada sobre uma placa de Teflon. O filme obtido foi aquecido a 333 K durante 24 h para eliminar o dimetilsulfóxido. De seguida, a membrana foi aquecida a 393 K, durante 24 h sob vácuo de forma a completar a reacção de reticulação. Esta membrana foi designada por HPMo/PVA.

A membrana de HPMo@USY/PVA foi preparada a partir de uma suspensão de HPMo@USY (ácido molibdofosfórico imobilizado em zeólito USY cuja descrição da imobilização está feita no capítulo 2) numa solução de DMSO com PVA e ácido succínico. Esta suspensão foi deixada num banho de ultra-sons durante 1 h. A mistura foi posteriormente agitada durante 1 h a 383 K e de seguida espalhada sobre uma placa de Teflon. O filme obtido foi aquecido a 333 K durante 24 h para eliminar o dimetilsulfóxido. De seguida, a membrana foi aquecida a 393 K, durante 24 h sob vácuo de forma a completar a reacção de esterificação, de acordo com o esquema apresentado na figura 4.3. Esta membrana foi designada por HPMo@USY/PVA.

Os filmes obtidos foram purificados, por extração em soxhlet, com água, durante 24 h, a fim de remover algum heteropoliácido que não tenha ficado imobilizado no polímero.

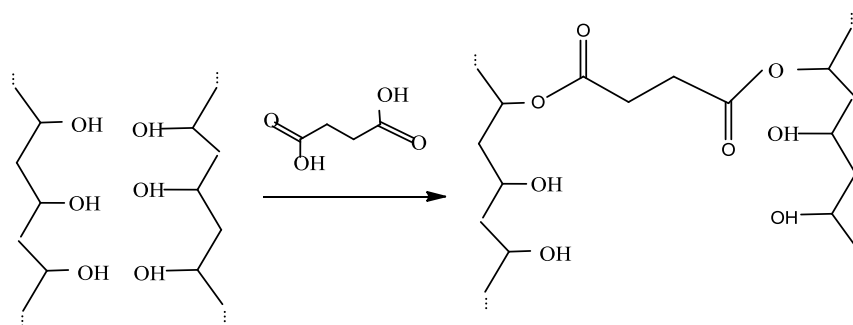


Figura 4.3 – Reacção de esterificação que ocorre entre o ácido succínico e o PVA.

A membrana de PDMS foi preparada de acordo com o procedimento descrito por Vankelecom et al. (Vankelecom, 1996). Estas membranas resultam da reacção entre o pré-polímero (General Electric, RTV615A) e o agente reticulante (General Electric, RTV615B) na razão pré-polímero:agente reticulante 10/2 (p/p), segundo o esquema apresentado na figura 4.4.

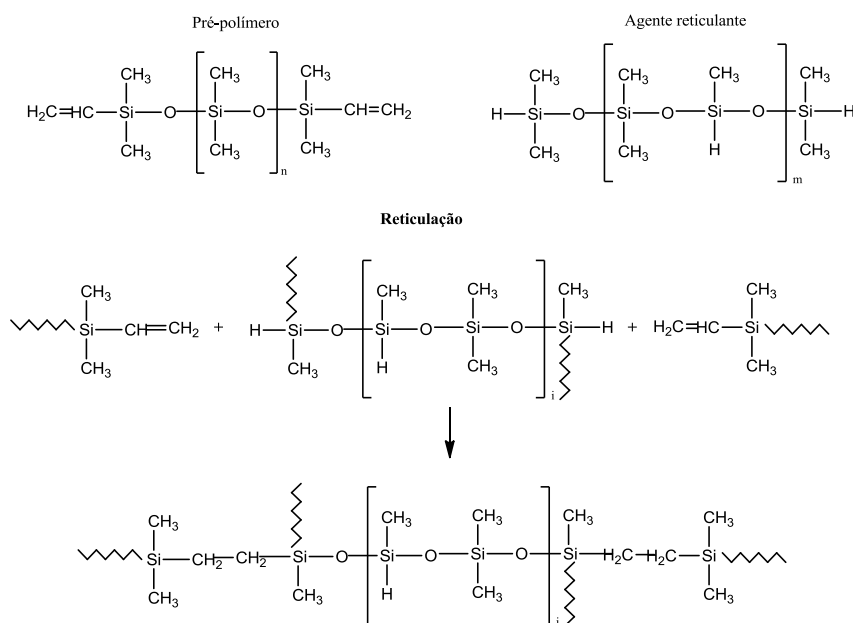


Figura 4.4 – Reacção de reticulação que ocorre na preparação das membranas de PDMS entre o pré-polímero e o agente reticulante.

Tipicamente, adicionou-se 2 g de HPMo@USY em 4 g de etil-metil-cetona (May & Baker). Esta mistura permaneceu durante 1 h num banho de ultra-sons. Após este período, adicionou-se 0,33 g de agente reticulante. Agitou-se a suspensão durante 2 h, à temperatura ambiente e introduziu-se de seguida 3,3 g de pré-polímero. Após agitação durante 5 minutos, a mistura foi espalhada em cima de uma placa de teflon e o filme obtido foi aquecido a 333 K, durante 1 h à pressão atmosférica, para

eliminar o solvente. De seguida foi aquecido a 423 K, sob vácuo, durante 1 h, de forma a completar a reacção de reticulação da matriz polimérica. Este material foi designado por HPMo@USY/PDMS.

4.1.2.2 *Caracterização das membranas e do catalisador*

A caracterização do catalisador HPMo@USY foi apresentada no capítulo 2.

O sucesso da reticulação do PVA foi avaliado por FTIR num aparelho Perkin-Elmer FT-IR Spectrum 1000, numa gama de 400 a 4000 cm^{-1} incorporando-se a amostra num filme fino de KBr.

A quantidade de HPMo imobilizado nas membranas foi determinada dissolvendo a amostra (10 mg) numa mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$ 1:1 (v/v), posteriormente diluída em água desionizada até perfazer um volume de 50 mL. A solução obtida foi analisada por espectroscopia de emissão de plasma (ICP), realizada num aparelho Jobin-Yvon ULTIMA.

A espessura foi determinada recorrendo a um micrómetro BRAIVE, com a precisão de 0,001 mm. Para cada membrana realizaram-se seis medições em diferentes locais da superfície, determinando-se posteriormente o valor médio da espessura.

4.1.2.3 *Estudos reaccionais*

Os catalisadores HPMo/PVA, HPMo@USY/PVA e HPMo@USY/PDMS preparados foram cortados em pedaços de pequenas dimensões e foram utilizados como catalisadores bifuncionais na síntese da cânfora a partir do canfeno. O reactor foi carregado com 114 mL de uma solução de acetona (50 % v/v) e 0,480 g de catalisador. A mistura foi agitada a 323 K e as reacções foram iniciadas com a adição de canfeno numa razão de catalisador:canfeno de 1:2,125 (m/m). Com o objectivo de estudar o efeito do tipo de adição do agente oxidante (H_2O_2 , 30%), realizaram-se três ensaios diferentes: no primeiro ensaio o agente oxidante foi adicionado à mistura reaccional numa única etapa, logo no início da reacção de hidratação (R1); no segundo ensaio, o agente oxidante foi adicionado lentamente e de uma forma contínua (R2) à mistura reaccional; no terceiro ensaio, o agente oxidante foi adicionado após a reacção de hidratação do canfeno estar completa (R3).

Após a definição das condições em que se adiciona o agente oxidante à reacção, estudou-se a síntese da cânfora a partir do canfeno na presença do heteropoliácido imobilizado nas matrizes poliméricas de PDMS e PVA.

Durante as reacções recolheram-se amostras periodicamente que foram analisadas por cromatografia gasosa (GC) num aparelho Konic HRGC 3000-C equipado com um detector de ionização de chama, FID e uma coluna 30 m × 0,25 mm DB-1 de J&W, de acordo com o procedimento apresentado no Capítulo 2.

4.1.3 Resultados e discussão

4.1.3.1 *Caracterização das membranas*

Na tabela 4.1 apresentam-se os valores da espessura, da massa de HPMo determinada por ICP e a massa de USY.

Tabela 4.1 – Características das membranas de HPMo/PVA, HPMo@USY/PVA e HPMo@USY/PDMS.

Membrana	Espessura (mm)	Massa de HPMo^a (g/g_{membrana})	Massa de USY (g/g_{membrana})
HPMo/PVA	0,1255	0,0479	-
HPMo@USY/PVA	0,2651	0,0226	0,4691
HPMo@USY/PDMS	0,2630	0,0365	0,7564

^a Determinada por ICP.

A figura 4.5 mostra os espectros de FTIR para o PVA puro, PVA reticulado com ácido succínico, HPMo/PVA e para o ácido succínico.

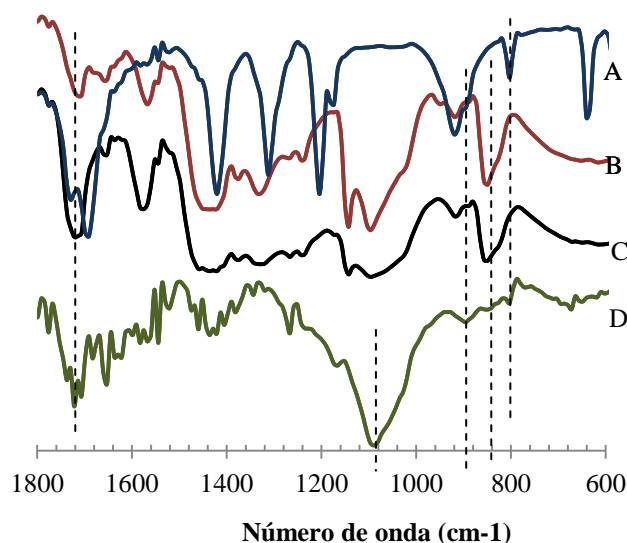


Figura 4.5 – Espectro de FTIR de ácido succínico (A), PVA (B), PVA reticulado com ácido succínico (C) e HPMo/PVA (D).

As linhas a tracejado representam a banda a 1730 cm^{-1} , característica dos grupos carboxílicos livres, observada no espectro C, e as bandas a $1080\text{-}1120$, 980 , 975 e 800 cm^{-1} , presentes no espectro D.

A intensidade da banda a 1730 cm^{-1} observada no espectro C, que não se sobrepõe com a banda presente no espectro D, característica de grupos carboxílicos livres ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$), sugere que a reticulação com o ácido succínico foi bem-sucedida. É possível observar também no espectro do HPMo/PVA (D) uma banda a 800 cm^{-1} que não está presente nos espectros B e C, uma banda a 980 cm^{-1} , um “ombro” muito pequeno a 975 cm^{-1} e uma banda muito intensa na gama de $1080\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$ (que aumenta muito de intensidade, provavelmente devido à sobreposição da banda da matriz polimérica e da banda do HPMo a 1075 cm^{-1} , atribuída à ligação P-O), indicando que o HPMo imobilizado na membrana de PVA reticulada mantém a sua estrutura de Keggin (Vázquez, 2000 ; Joshi, 1999).

4.1.3.2 *Estudos reacionais*

4.1.3.2.1 Estudo do efeito da adição do agente oxidante

Com o objectivo de se estudar o efeito da forma de adição do agente oxidante à mistura reaccional, efectuaram-se três diferentes ensaios catalíticos com diferentes formas de introdução do oxidante (H_2O_2): todo o peróxido é carregado no reactor antes do início da reacção (R1); o oxidante é

adicionado lentamente e de uma forma contínua (R2); todo o oxidante é adicionado após completar-se a hidratação do canfeno a isborneol (R3). A figura 4.6 mostra os perfis de concentração do canfeno para as três reacções. Próximo de cada curva são apresentados os valores da actividade, calculados como a velocidade máxima da reacção.

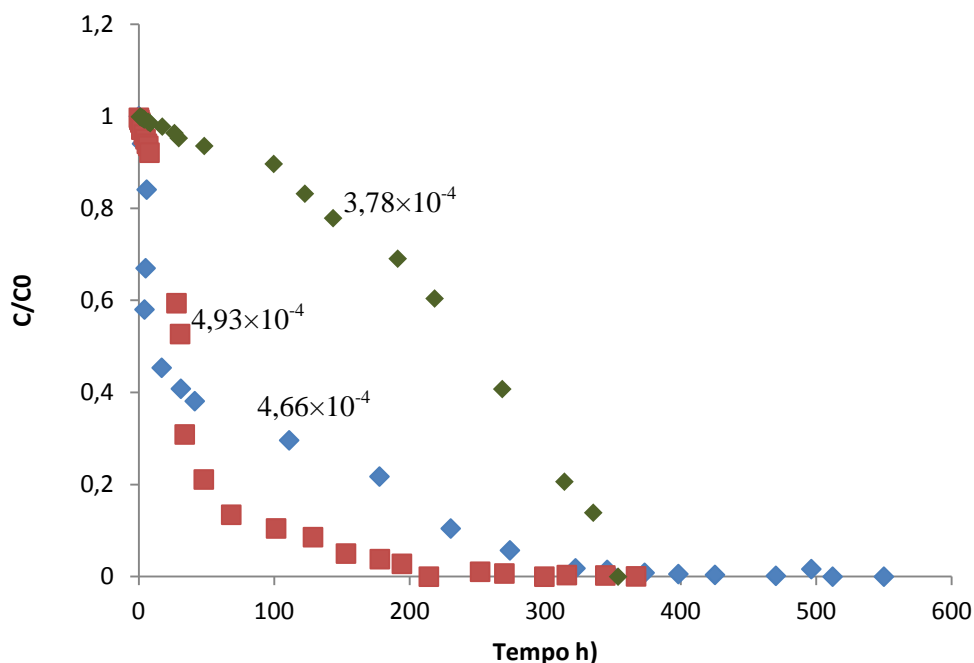


Figura 4.6 – Hidratação do canfeno na presença de HPMo@USY. Efeito da adição do agente de oxidação no perfil de concentrações do canfeno.

Adição do agente oxidante no início da reacção (♦ - R1), adição do agente oxidante ao longo do tempo (■ - R2) e sem adição do agente oxidante (♦ - R3).

A actividade aumenta quando o agente oxidante é adicionado lentamente ao longo da reacção. Na reacção R1, em que o H_2O_2 foi adicionado no início da reacção, observou-se a formação de produtos da catálise ácida (hidrato de canfeno e isborneol) e da oxidação (canfenilona, cânfora e álcool perfílico), presumindo-se que o canfeno, na presença de HPMo@USY também sofre oxidação, originando canfenilona e álcool perfílico. Nas reacções R2 e R3 só se observam produtos de oxidação após a adição do agente oxidante.

Quando o agente oxidante é adicionado à reacção após a conversão completa do canfeno, verifica-se a formação de cânfora e canfenilona. Outros produtos como hidrato de canfeno e álcool perfílico, formam-se em quantidades muito pequenas.

Na tabela 4.2 apresentam-se os resultados das conversões do canfeno e do isoborneol e a selectividade para a cânfora das três reacções.

Tabela 4.2 – Actividades iniciais do catalisador calculadas através do declive das curvas cinéticas do canfeno, conversão máxima do canfeno e do isoborneol e selectividade para a cânfora.

Reacção	X _{canfeno} (%)	X _{isoborneol} (%)	S _{cânfora} (%)
Adição de H ₂ O ₂ no início da reacção	99,8	-	31
Adição lenta de H ₂ O ₂	99,9	-	29,6
Adição de H ₂ O ₂ no fim da reacção de hidratação do canfeno	92,2	60	55

A actividade inicial do catalisador, calculada através do declive das curvas cinéticas do canfeno, e a conversão foram maiores na reacção com adição lenta de H₂O₂. No entanto, nestas condições, a selectividade para a cânfora é mais baixa do que nas outras condições. A selectividade para a cânfora é melhor quando se adiciona H₂O₂ após a reacção de hidratação do canfeno estar completa. Na figura 4.7 apresentam-se os perfis das selectividades para o isoborneol e para a cânfora em função da conversão de canfeno, obtidos das três reacções.

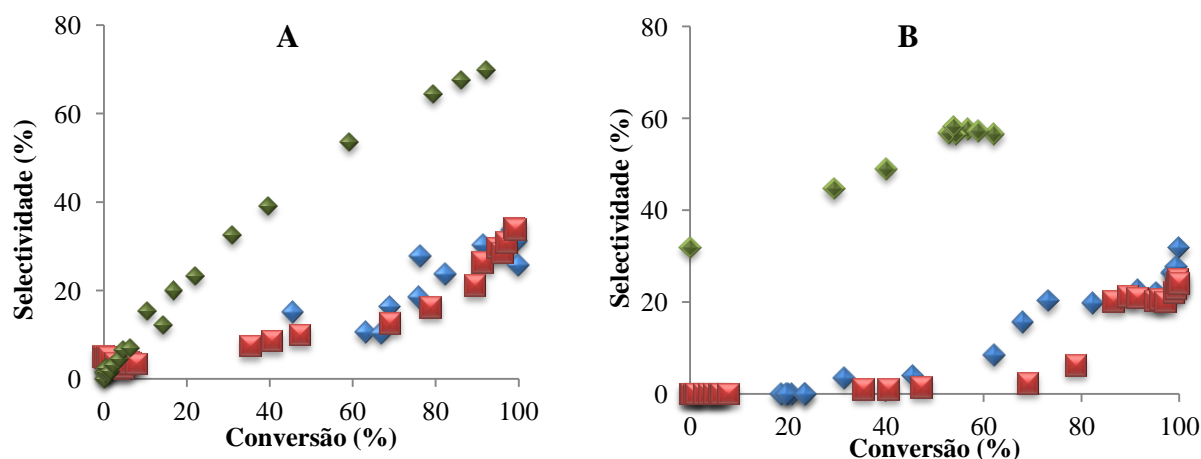


Figura 4.7– Selectividades obtidas para o isoborneol (gráfico A) e para a cânfora (gráfico B) das reacções de hidratação do canfeno e de oxidação do isoborneol na presença do HPMo@USY.

◆ - R1, ■ - R2 e ◆ - R3.

Como se pode observar, as melhores selectividades para os produtos da hidratação e da oxidação são obtidas quando se adiciona o agente oxidante após a reacção de hidratação estar completa. Nestas condições, a selectividade para o isoborneol é de 70 % à conversão máxima e a selectividade para a cânfora é de 55 % à conversão máxima de isoborneol.

4.1.3.2.2 Estudo do efeito da matriz polimérica

Após o estudo do efeito do tipo de adição do agente oxidante na síntese da cânfora a partir do canfeno na presença de HPMo@USY, foram preparadas membranas compósitas heteropoliácido/polímero. As membranas poliméricas preparadas foram utilizadas como membranas catalíticas bifuncionais na síntese da cânfora, em que o peróxido de hidrogénio é adicionado ao reator após a hidratação de canfeno.

A figura 4.8 compara o perfil de concentrações do canfeno para os ensaios de hidratação do canfeno realizados com as membranas HPMo/PVA, HPMo@USY/PVA e HPMo@USY/PDMS.

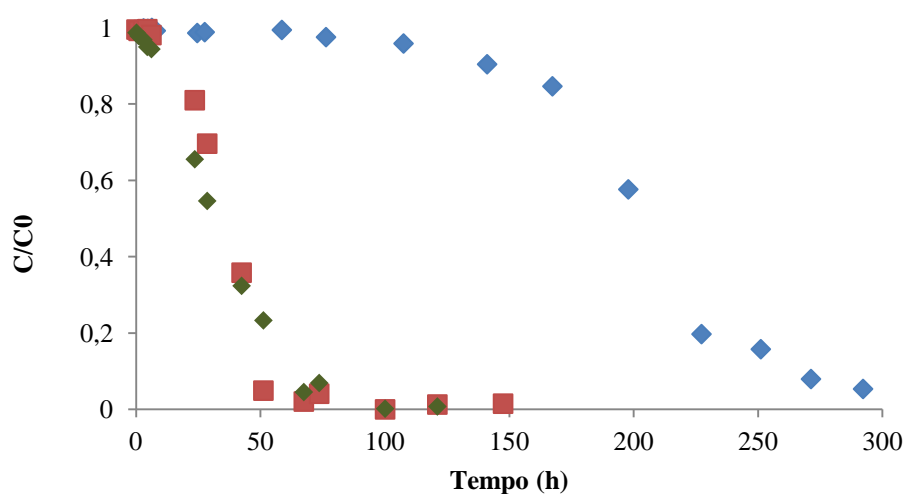


Figura 4.8 – Perfil de concentrações de canfeno obtidas da hidratação do canfeno em membranas de HPMo/PVA, HPMo@USY/PVA e HPMo@USY/PDMS.

◆ - HPMo/PVA, ■ - HPMo@USY/PVA e ◆ - HPMo@USY/PDMS.

Comparando as curvas cinéticas do canfeno para o HPMo/PVA e para o HPMo@USY/PVA, verifica-se que a velocidade da reacção de hidratação é mais rápida na presença de compósito HPMo@USY/PVA do que na presença do compósito HPMo/PVA. Uma possível explicação para justificar este comportamento poderá ser a forte interacção entre os grupos OH das cadeias de PVA, que poderão funcionar como barreira à difusão das moléculas reagentes até aos centros activos do compósito. O período de indução observado na figura 4.8, que é bastante pronunciado para a membrana HPMo/PVA e bastante reduzido para as membranas HPMo@USY/PDMS e HPMo@USY/PVA, são um indício de que a reacção de hidratação de canfeno poderá ser controlada por difusão. Provavelmente, o isoborneol formado durante a reacção interage com as cadeias da matriz polimérica. Esta interacção, que poderá ser mais intensa com a membrana de PVA devido, provavelmente, à formação de pontes de hidrogénio entre o isoborneol formado e os grupos OH do PVA, leva ao afastamento das cadeias de PVA umas das outras, facilitando a passagem dos reagentes

através da matriz polimérica. Em consequência, observa-se um aumento pronunciado da velocidade da reacção à medida que o isoborneol vai sendo formado.

No caso das membranas compósitas HPMo@USY/PDMS e HPMo@USY/PVA, o período de indução é muito menos pronunciado. Este comportamento poderá ser justificado pelo efeito espaçador das partículas de zeólito, as quais criam espaços vazios na matriz polimérica, de dimensões muito superiores às dimensões moleculares. Estes espaços vazios não só facilitam enormemente o acesso dos reagentes às moléculas de HPMo, mas também, pelas suas dimensões, tornam praticamente irrelevantes os efeitos da interacção das moléculas de isoborneol com as cadeias do polímero.

Em relação à membrana de HPMo@USY/PDMS, não se observam diferenças significativas na curva cinética do canfeno em comparação com a membrana HPMo@USY/PVA.

Os melhores valores de selectividade para o isoborneol são obtidos com a membrana de HPMo/PVA: ~70 % a 90% de conversão, o que corresponde a um rendimento de 63% (figura 4.9). Contudo, com as membranas de HPMo@USY/PDMS e HPMo@USY/PVA é possível obter-se uma selectividade de cerca de 58% a 98% de conversão, o que corresponde ainda a um rendimento de ~57%, obtido a um tempo de reacção muito mais curto (cerca de 70 h contra quase 300 h no caso do HPMo/PVA).

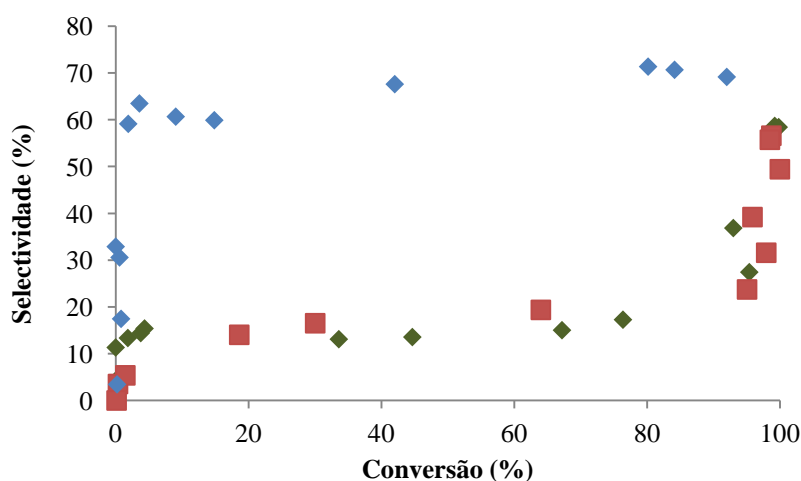


Figura 4.9 – Selectividade para o isoborneol em função da conversão de canfeno usando membranas de HPMo/PVA, HPMo@USY/PVA e HPMo@USY/PDMS.

◆ - HPMo/PVA, ■ - HPMo@USY/PVA e ◆ - HPMo@USY/PDMS.

Após a hidratação do canfeno, adicionou-se o agente oxidante. A figura 4.10 mostra o perfil de concentrações do isoborneol na oxidação a cânfora, na presença das membranas HPMo/PVA, HPMo@USY/PVA e HPMo@USY/PDMS.

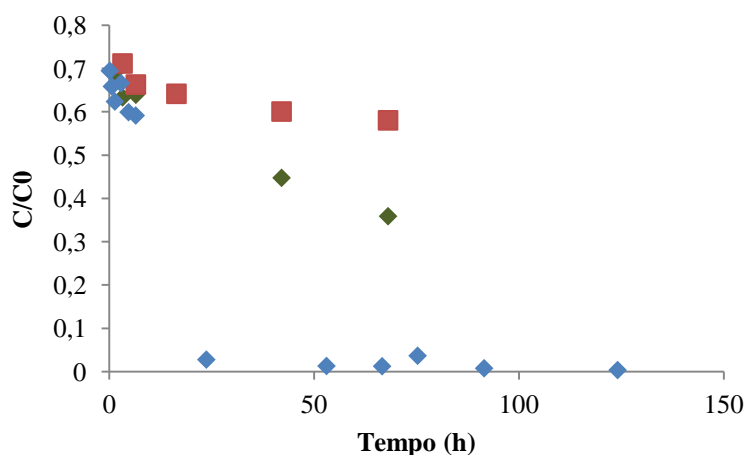


Figura 4.10 – Perfil de concentrações do isoborneol na oxidação a cânfora, na presença de HPMo/PVA (♦), HPMo@USY/PVA (■) e HPMo@USY/PDMS (◆).

A figura 4.11 mostra as actividades iniciais dos catalisadores HPMo/PVA, HPMo@USY/PVA e HPMo@USY/PDMS na oxidação do isoborneol, expressas como velocidades iniciais de reacção calculadas a partir do declive da recta tangente à correspondente curva cinética no instante inicial.

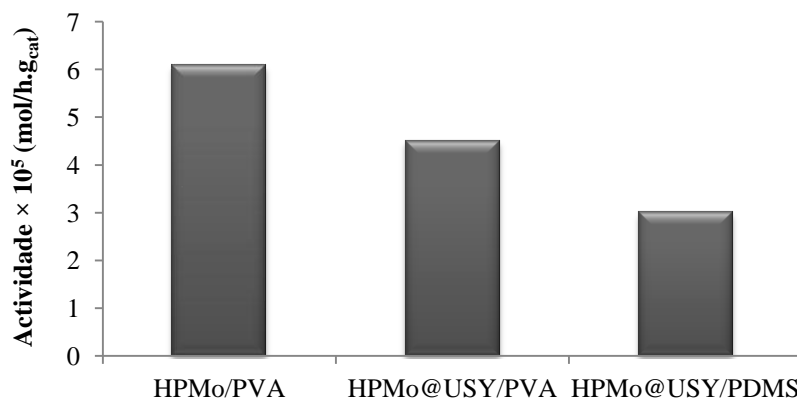


Figura 4.11 – Actividade dos catalisadores HPMo/PVA, HPMo@USY/PVA e HPMo@USY/PDMS na oxidação do isoborneol, expressa como velocidade inicial de reacção calculada a partir do declive da recta tangente à curva cinética, no instante inicial.

É possível observar que, durante a oxidação do isoborneol, a membrana com melhor desempenho foi a membrana HPMo/PVA, contrariamente ao que sucedeu durante a hidratação do canfeno. Com as restantes membranas não só se observaram actividades inferiores como também se observaram abaixamentos bruscos da velocidade de reacção, logo a partir das 5-6 h, fenómeno que levou a conversões baixas, mesmo a tempos de reacção elevados. Uma possível explicação para este abaixamento brusco da velocidade de reacção poderá ser a rápida decomposição do reagente oxidante

($2 \text{ H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$), catalisada pelo metal, a qual estará facilitada nos catalisadores com menores limitações difusionais.

Na figura 4.12 apresenta-se o perfil de selectividades para a cânfora, na presença das membranas HPMo/PVA, HPMo@USY/PVA e HPMo@USY/PDMS.

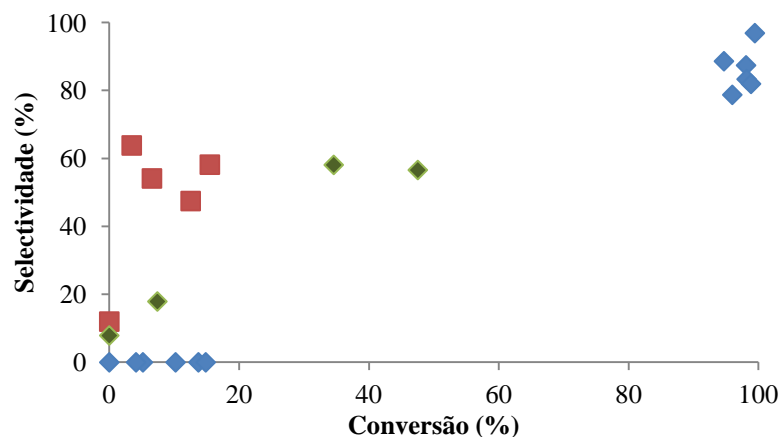


Figura 4.12 – Perfil de selectividades para a cânfora na oxidação do isoborneol, na presença de HPMo/PVA (◆), HPMo@USY/PVA (■) e HPMo@USY/PDMS (◇).

A membrana HPMo/PVA, além de ser mais activa que as membranas contendo o HPMo encapsulado em USY (figura 4.11), é aquela que permite obter a maior selectividade para a cânfora à conversão mais elevada: ~97% de selectividade a 99% de conversão, o que corresponde a um rendimento de 96%.

A estabilidade catalítica do HPMo@USY/PVA foi estudada, efetuando-se ensaios consecutivos com a mesma amostra de catalisador. A figura 4.13 mostra a actividade do catalisador na hidratação do canfeno (A) e na oxidação do isoborneol (B).

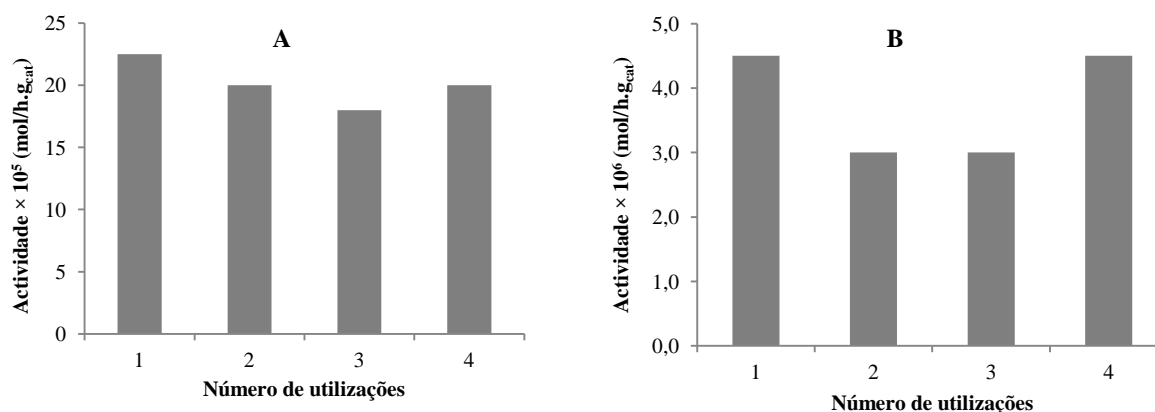


Figura 4.13 – Actividade inicial do HPMo@USY/PVA na hidratação do canfeno (A) e na oxidação do isoborneol (B) em quatro ensaios consecutivos, expressa como velocidade inicial de reacção calculada a partir do declive da recta tangente à curva cinética, no instante inicial.

Nos ensaios de hidratação do canfeno, o valor da actividade catalítica decresce ligeiramente da primeira para a segunda utilização e da segunda para a terceira utilização aumentando ligeiramente na

quarta utilização. Nos ensaios de oxidação do isoborneol, a actividade também decresce da primeira para a segunda utilização, aumentando novamente na quarta utilização.

4.1.4 Conclusões

O catalisador preparado no Capítulo 2.2 foi imobilizado em membranas de PVA e de PDMS, as quais foram utilizadas como catalisadores bifuncionais na síntese de cânfora a partir do canfeno. O HPMo homogéneo foi ainda imobilizado numa matriz de PVA.

De modo a estudar o efeito do método de adição do agente oxidante, experimentaram-se três formas diferentes de introdução do H_2O_2 : carga total antes do início da reacção (R1); adição lenta e de uma forma contínua, durante a reacção (R2) e adição após completa hidratação do canfeno a isoborneol (R3). Na reacção R1, em que o H_2O_2 foi adicionado no início da reacção, observam-se produtos da catálise ácida (hidrato de canfeno e isoborneol) e da oxidação (canfenilona, cânfora e álcool perílico). Embora as maiores actividades catalíticas, na hidratação do canfeno, sejam observadas com os métodos R1 e R2, é o método R3 que permite obter as maiores selectividades quer para o isoborneol quer para a cânfora.

A síntese de cânfora a partir de canfeno foi estudada na presença de compósitos heteropoliácido dispersos em PVA e PDMS. Na hidratação de canfeno observa-se que a actividade das membranas HPMo@USY/PDMS e HPMo@USY/PVA é superior à actividade da membrana HPMo/PVA, verificando-se o oposto na oxidação de isoborneol a cânfora. Verificou-se também que esta última membrana é a que apresenta a mais elevada selectividade à mais elevada conversão de isoborneol, permitindo um rendimento em cânfora de 97%, na oxidação do isoborneol.

4.2 Catalisadores poliméricos bifuncionais baseados em complexos de cobalto

4.2.1 Introdução

Na secção anterior estudou-se a preparação de catalisadores bifuncionais baseados na imobilização de um heteropoliácido em matrizes poliméricas, os quais foram utilizados na síntese da cânfora a partir do canfeno obtendo-se boas actividades e selectividades.

No capítulo 2 apresentou-se o estudo de membranas de PVA com grupos sulfónicos, introduzidos através do ácido sulfoacético e ácido sulfosuccínico. Verificou-se que as membranas foram activas na hidratação do canfeno, obtendo-se bons valores de selectividade para o isoborneol e de conversão do canfeno.

Nesta secção descreve-se a preparação de membranas compósitas, consistindo em complexos de $\text{Co}(\text{acac})_2$ ou $\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien}$ encapsulados no zeólito NaY dispersos em PVA reticulado com ácido sulfosuccínico. Estas membranas foram utilizadas na síntese da cânfora a partir do canfeno.

4.2.2 Condições experimentais

4.2.2.1 Preparação dos catalisadores

4.2.2.1.1 Encapsulação do acetilacetato de cobalto no zeólito NaY

A encapsulação do complexo acetilacetato de cobalto (II) em NaY foi efectuada em duas etapas, seguindo-se a metodologia proposta por Neves et al. (Neves, 1996).

A primeira etapa consiste na adsorção do complexo $\text{Co}(\text{acac})_2$ no zeólito NaY. O procedimento geral consiste na dissolução de 0,132 g de $\text{Co}(\text{acac})_2$ (Aldrich) em 20 mL de clorofórmio (Merck) e posterior adição de 1 g de zeólito NaY (Aldrich). A mistura foi aquecida ao refluxo durante 6 h, sendo o material obtido, filtrado, lavado com etanol e seco a 363 K durante 12 h. Este material foi designado por $[\text{Co}(\text{acac})_2]@\text{NaY}$.

A segunda etapa corresponde à condensação de Schiff entre o complexo adsorvido e uma amina. O material obtido anteriormente $[\text{Co}(\text{acac})_2]@\text{NaY}$ foi aquecido ao refluxo com uma solução de bis(3-aminopropil)-amina (*trien*) (Aldrich) em tolueno (Riedel-de-Haën), numa razão molar de 1:3, durante 20 h. O sólido obtido, de cor castanho claro, foi purificado por extracção em Soxhlet com etanol, durante 24 h para remover o excesso de *trien* e $\text{Co}(\text{acac})_2$ que não reagiram, da superfície do zeólito. O material foi seco a 363 K durante 12 h, sob vácuo e designado por $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien}]@\text{NaY}$.

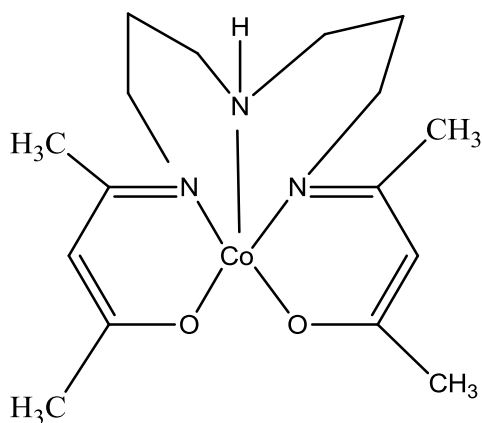


Figura 4.14 – Representação esquemática do catalisador $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien}]@ \text{NaY}$.

4.2.2.1.2 Imobilização do catalisador $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien}]@ \text{NaY}$ numa membrana de PVA

A membrana de PVA foi preparada por dissolução de 2 g de PVA (Aldrich) em 20 mL de água destilada (10 % em massa) a 80°C durante 24 h. A solução de PVA foi misturada com quantidades apropriadas de uma solução (70 % em massa) de ácido sulfosuccínico (SSA) (Aldrich) e agitada à temperatura ambiente durante 24 h, de acordo com a metodologia descrita na literatura (Kim, 2004 ; Rhim, 1998).

De seguida, adicionou-se $\text{Co}(\text{acac})_2$ ou $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien}]@ \text{NaY}$ à solução polimérica e a mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 24 h. A adição de $\text{Co}(\text{acac})_2$ foi efectuada na proporção de (1,83:100), enquanto que a adição de $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien}]@ \text{NaY}$ foi efectuada em duas percentagens diferentes: 5 % e 10 % ($\text{g}_{\text{zeólito}}/\text{g}_{\text{polímero}}$). As soluções foram espalhadas sobre placas de teflon e o filme obtido foi aquecido a 333 K durante 24 h para eliminar a água. De seguida, as membranas foram aquecidas a 393 K, durante 24 h sob vácuo de forma a completar a reacção de esterificação (figura 2.24). As amostras obtidas foram designadas por $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{PVA}_x$ e $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien}@ \text{NaY}]_z/\text{PVA}_x$ em que o x representa o grau de reticulação do PVA e o z = 1 ou z = 2 representa a menor ou maior carga de zeólito imobilizado na membrana.

4.2.2.2 Caracterização

A caracterização textural do zeólito NaY e do $\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien}@ \text{NaY}$ foi obtida através das isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77 K num aparelho Micromeritics ASAP 2010 V1.01 B de acordo com a metodologia apresentada anteriormente.

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram efectuados no modo de transmissão num aparelho Perkin-Elmer FT-IR Spectrum 1000, numa gama de 400 a 4000cm⁻¹ incorporando-se a amostra numa pastilha de KBr.

Os difratogramas de raio X foram obtidos com um difratómetro de raio X Rigaku Miniflex II Desktop.

A quantidade de cobalto ancorado no zeólito NaY foi determinada dissolvendo o catalisador numa mistura de H₂SO₄/HF 1:1 (v/v), posteriormente diluída em água desionizada até perfazer um volume de 50 mL. A solução obtida foi analisada por espectroscopia de emissão de plasma (ICP), realizada num aparelho Jobin-Yvon ULTIMA.

A análise de espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS) foi realizada no Centro de Química Física e Molecular do Complexo Interdisciplinar do Instituto Superior Técnico. Os espectros foram obtidos num espectrómetro XSAM800 (KRATOS) usando-se uma radiação não monocromática a partir de um ânodo de Mg (1253,6 eV). A pressão na câmara da amostra foi da ordem dos 1×10⁻⁹ Torr e a potência de 130 W.

A quantidade de grupos ácidos nas matrizes poliméricas PVA/SSA foi determinada efectuando-se uma titulação ácido-base com NaOH (0,1 M). A espessura e o grau de inchamento das membranas foram também determinados.

4.2.2.3 *Estudos reaccionais*

Os estudos reaccionais foram efectuados em reactor batch com agitação magnética a 323 K. Tipicamente, num reactor de 100 mL foram colocados 30 mL (v/v) de uma solução aquosa de acetona e 0,35 g de catalisador. A mistura foi aquecida a 323 K, iniciando-se a reacção pela adição de 2,1 mmol de canfeno. Após a conversão completa do canfeno, adicionaram-se 3 mL de uma solução de H₂O₂ (30% v/v) à mistura reaccional.

Durante as reacções recolheram-se amostras periodicamente que foram analisadas por cromatografia gasosa (GC) num aparelho Konic HRGC 3000-C equipado com um detector de ionização de chama, FDI e uma coluna 30 m × 0,25 mm DB-1 de J&W. O programa de temperatura usado na cromatografia gasosa encontra-se descrito no Capítulo 2.

4.2.3 Resultados e discussão

4.2.3.1 Caracterização dos catalisadores

As isotérmicas de adsorção/dessorção de azoto obtidas para o NaY e para o $\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}$ são do tipo I, de acordo com a classificação IUPAC, característica de sólidos microporosos (figura 4.15). As isotérmicas apresentam histerese, indicando a existência de mesoporosidade, o que sugere o parcial abatimento da estrutura cristalina, com coalescência de poros.

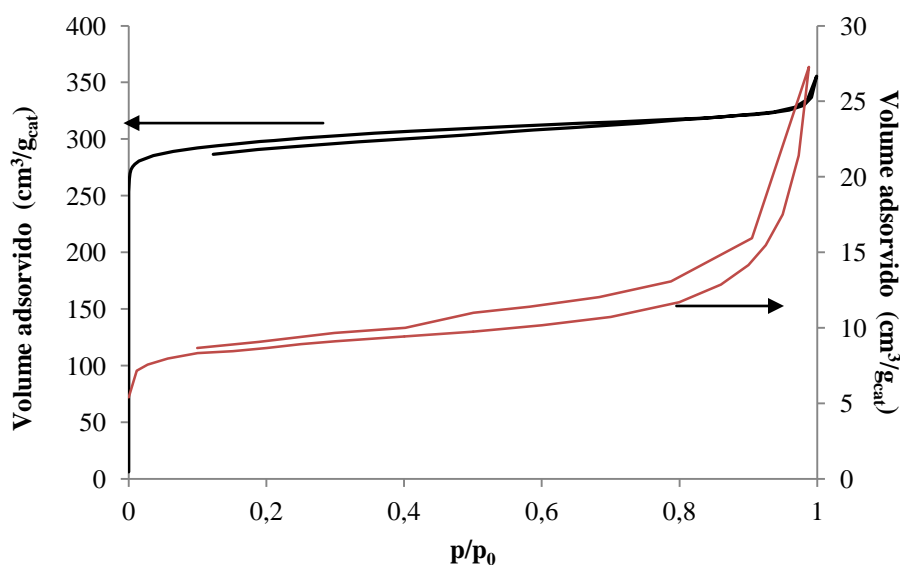


Figura 4.15 – Isotérmicas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K do zeólito NaY (—) e do $\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}$ (—).

Na tabela 4.3 são apresentados os dados da caracterização textural (S_{BET} , S_{ext} e V_{mic}), e a quantidade de Co ancorada nos catalisadores, obtida por ICP e XPS.

Tabela 4.3 – Caracterização do NaY parente e do catalisador $\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}$: área específica (S_{BET}), área superficial externa (S_{ext}), volume de microporos (V_{mic}) e a carga de Co obtida por ICP e XPS.

Amostra	S_{BET}^a (m^2g^{-1})	S_{ext}^b (m^2g^{-1})	V_{mic}^b (cm^3g^{-1})	Carga de Co (%)		
				XPS	ICP	XPS/ICP
NaY	679	81	0,2670	-	-	-
$\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}$	27,3	9	0,0095	6,86	1,99	3,45

^aModelo BET

^bMétodo *t*

Os valores da área S_{BET} e volume V_{mic} do catalisador são inferiores aos do NaY parente, parecendo indicar que a introdução do complexo de cobalto no interior das cavidades do zeólito foi bem-sucedida.

A razão entre os valores da carga de Co determinados por XPS e ICP sugere que o complexo $\text{Co}(\text{acac})_2$ está localizado mais perto da superfície externa das partículas do zeólito (Canali, 1999 ; Moreno-Castilla, 2003).

Os espectros de infravermelho dos materiais, $\text{Co}(\text{acac})_2$ e $\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}$ são apresentados na figura 4.16.

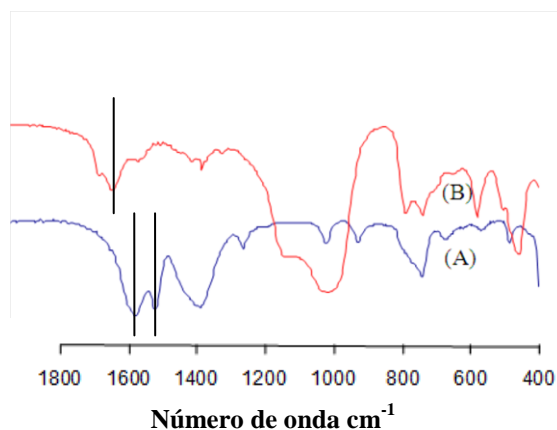


Figura 4.16 – Espectros de FTIR de: $\text{Co}(\text{acac})_2$ (A) e $\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}$ (B).

As linhas indicam a posição das bandas a 1590 e a 1520 cm^{-1} , apenas presente no espectro A, atribuídas às vibrações $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}=\text{C})$ e a bandas a 1600-1690 cm^{-1} , presente no espectro B, atribuída à vibração $\nu(\text{C}=\text{N})$.

Os espectro de infravermelho do $\text{Co}(\text{acac})_2$ apresenta duas bandas a 1590 e a 1520 cm^{-1} devido às vibrações $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}=\text{C})$.

Após a condensação de Schiff, geralmente aparece uma nova banda no espectro dos zeólitos encapsulados, no intervalo 1600-1690 cm^{-1} devida à vibração $\nu(\text{C}=\text{N})$ (Neves, 1996). No espectro do catalisador $\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}$ observa-se a presença desta banda, confirmando-se, assim, a ocorrência da reacção de Schiff. No entanto, observa-se no mesmo espectro, uma pequena banda a 1570 cm^{-1} , sugerindo a presença de $\text{Co}(\text{acac})_2$ livre presente na estrutura porosa do zeólito (Neves, 1996.; Ferreira, 2000). Muito provavelmente, a reacção de condensação de Schiff ocorre primeiro nas supercavidades do zeólito localizadas mais perto da superfície externa das partículas do zeólito. Consequentemente, estas supercavidades ficam bloqueadas, aumentando as limitações difusionais, dificultando o transporte de *trien* para as supercavidades localizadas mais profundamente no interior das partículas do zeólito.

Os difratogramas de raios X do NaY parente e do $\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}$ são apresentados na figura 4.17.

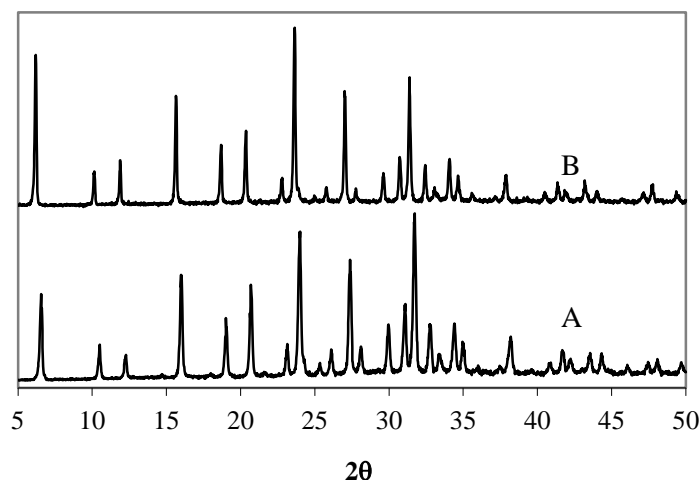


Figura 4.17 – XRD do zeólito NaY (A) e do $\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}$ (B).

Nos difratogramas dos materiais não se observam diferenças significativas. No entanto, verificou-se um pequeno abaixamento da intensidade de picos, após a encapsulação do complexo de cobalto, corroborando a possibilidade do parcial abatimento da estrutura sugerida pelas isotérmicas de adsorção/dessorção.

4.2.3.2 Caracterização dos compósitos poliméricos de $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]/\text{PVA}$

Na figura 4.18 apresentam-se os espectros de infravermelho do $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]/\text{PVA}_5$, do $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{PVA}_{10}$ e do PVA_{10} .

Nos espectros do PVA_{10} (B), $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{PVA}_{10}$ (C) e do $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]/\text{PVA}_5$ (D) observa-se uma banda a aproximadamente 1730 cm^{-1} geralmente atribuída ao grupo éster ($-\text{CO}-\text{O}-$), sugerindo o sucesso da reticulação, e duas bandas a 1250 cm^{-1} e a 1040 cm^{-1} , geralmente atribuídas às vibrações assimétricas e simétricas $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, respectivamente, indicando a presença de grupos sulfônicos ácidos na matriz polimérica (Rhim, 2004 ; Kaneko, 2005). No espectro do $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]/\text{PVA}_5$, estas bandas não são muito claras, devido provavelmente a efeitos de sobreposição entre a banda da matriz e a banda do $\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}$.

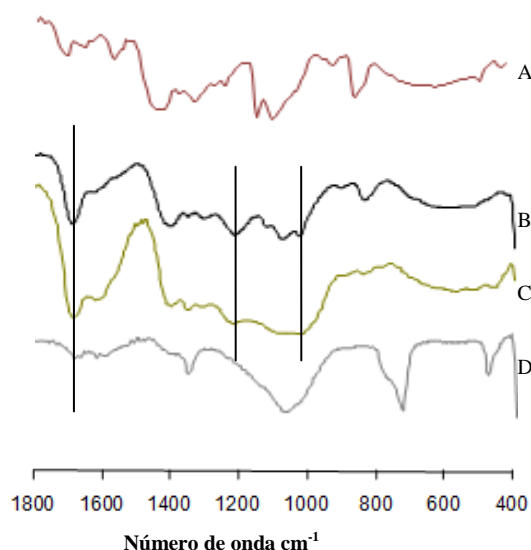


Figura 4.18 – Espectros de FTIR do PVA (A), PVA₁₀ (B), Co(acac)₂/PVA₁₀ (C) e do [Co(acac)₂trien@NaY]/PVA₅ (D).

As linhas indicam a posição das bandas a 1730 cm⁻¹, presente nos espectros B, C e D, atribuída ao grupo éster (-CO-O-) e as bandas a 1250 e a 1040 cm⁻¹, presentes nos espectros B, C e D, atribuídas às vibrações assimétricas e simétricas O=S=O, respectivamente.

As medidas de inchamento dos materiais na presença água são apresentados na tabela 4.4. O inchamento dos materiais diminui com o aumento da quantidade de SSA, devido, provavelmente, à diminuição do volume livre, embora a quantidade de grupos funcionais hidrofílicos seja maior.

A quantidade de grupos ácidos aumenta com o grau de reticulação do PVA, como seria esperado, pois a quantidade de grupos funcionais sulfônicos introduzidos nos materiais aumenta.

Tabela 4.4 – Características dos catalisadores compósitos poliméricos: espessura, carga de Co, quantidade de grupos ácidos e grau de inchamento (Q).

Catalisadores compósitos	Espessura (mm)	Carga de Co (mg/g _{pol.})	Acidez (meq/g _{pol.})	Q
Co(acac) ₂ /PVA ₅	0,0920	0,474	0,62	0,128
Co(acac) ₂ /PVA ₁₀	0,1128	0,676	1,11	0,014
[Co(acac) ₂ trien@NaY] ₁ /PVA ₅	0,1010	0,917	0,57	0,362
[Co(acac) ₂ trien@NaY] ₂ /PVA ₅	0,1004	1,692	0,51	0,204
[Co(acac) ₂ trien@NaY] ₂ /PVA ₁₀	0,1283	1,740	1,32	0,053

4.2.3.3 Estudos reaccionais

Na figura 4.19 apresentam-se os perfis de concentrações do canfeno obtidos nos testes catalíticos efectuados com os catalisadores poliméricos compósitos descritos acima.

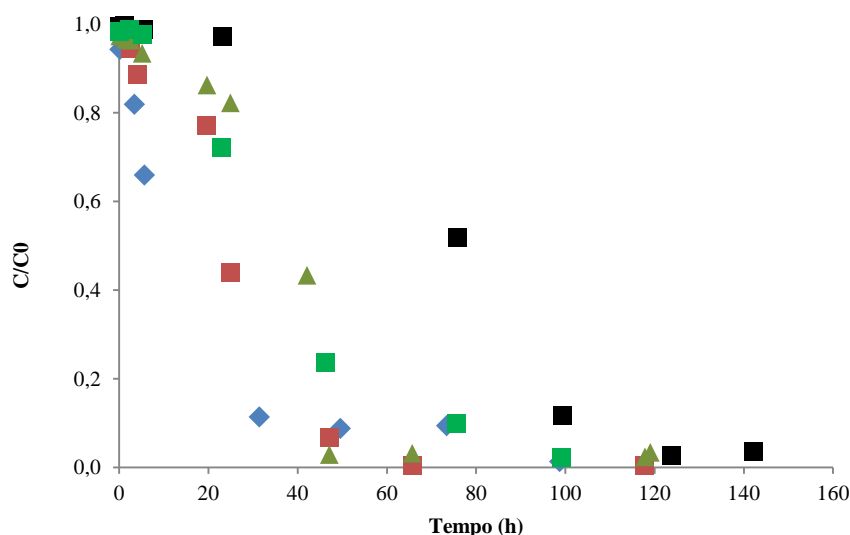


Figura 4.19 – Perfis de concentração do canfeno obtidos nos testes catalíticos efectuados com $\text{Co(acac)}_2/\text{PVA}_5$ (◆), $\text{Co(acac)}_2/\text{PVA}_{10}$ (■), $[\text{Co(acac)}_2\text{trien@NaY}]_1/\text{PVA}_5$ (▲), $[\text{Co(acac)}_2\text{trien@NaY}]_2/\text{PVA}_5$ (■) e $[\text{Co(acac)}_2\text{trien@NaY}]_2/\text{PVA}_{10}$ (■).

Observa-se um pequeno período de indução quando se utilizam os catalisadores $[\text{Co(acac)}_2\text{trien@NaY}]_2/\text{PVA}_5$ e $[\text{Co(acac)}_2\text{trien@NaY}]_2/\text{PVA}_{10}$. O aumento da carga de $[\text{Co(acac)}_2\text{trien@NaY}]$ de 5 para 10 % também desacelera a reacção de hidratação do canfeno. Muito provavelmente, a introdução do zeólito na matriz de polímero aumenta as barreiras à difusão dos reagentes para os centros activos do catalisador o mesmo se observando com o aumento da reticulação.

Na figura 4.20 apresentam-se as actividades dos materiais compósitos na hidratação do canfeno (A), expressas pela velocidade máxima da reacção, calculada através do declive da tangente à curva cinética do canfeno e na oxidação do isoborneol (B) expressas pela velocidade máxima da reacção, calculada através do declive da tangente à curva cinética do isoborneol.

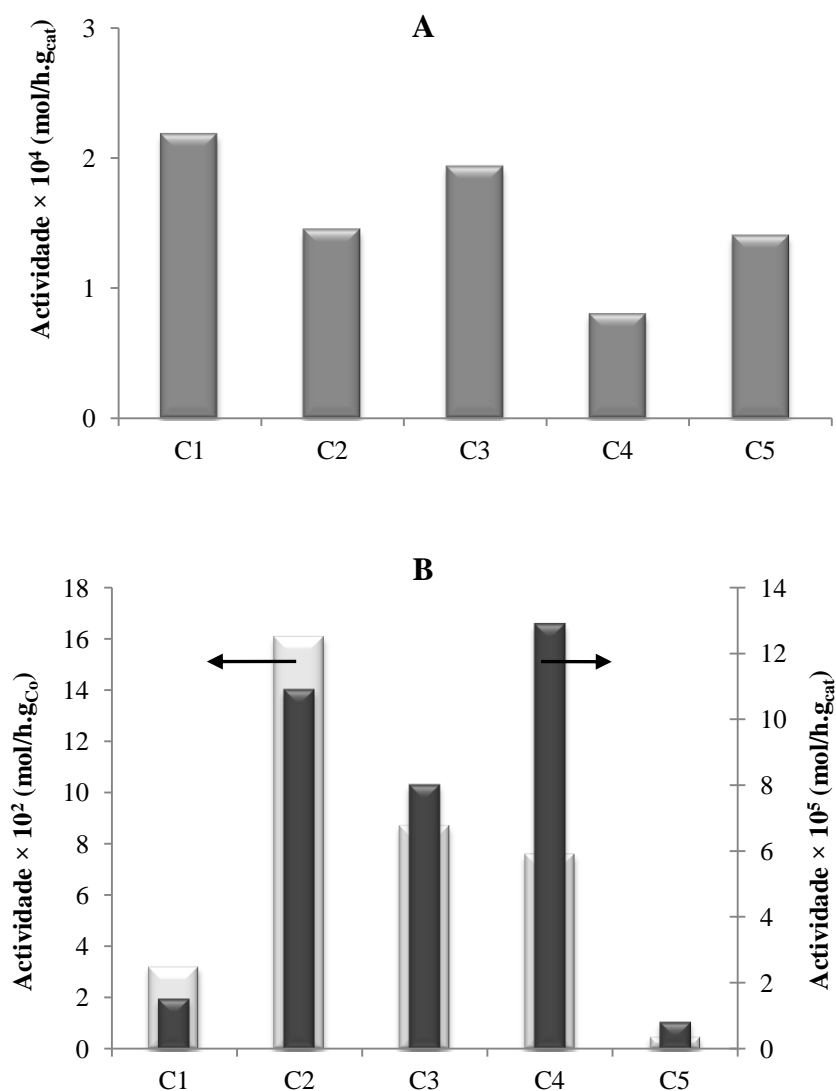


Figura 4.20 – Actividades dos catalisadores compósitos poliméricos calculadas através das curvas cinéticas do canfeno (A) ou do isoborneol (B), relativamente ao peso de Co (barras claras) e ao peso do material compósito (barras escuras).

C1 – $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{PVA}_5$, C2 – $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{PVA}_{10}$, C3 – $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]_1/\text{PVA}_5$, C4 – $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]_2/\text{PVA}_5$, C5 – $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]_2/\text{PVA}_{10}$.

Observou-se que a actividade, relativamente à hidratação do canfeno, diminui quando o grau de reticulação aumenta para os catalisadores $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{PVA}_x$, apesar do aumento do número de centros ácidos. Este resultado, oposto ao verificado na oxidação do isoborneol, deve-se provavelmente não só a uma diminuição do coeficiente de sorção do canfeno esperada devido ao aumento da

hidrofilia, em consequência do aumento dos grupos sulfônicos, mas também devido ao aumento das barreiras à difusão dos reagentes, em consequência do aumento da reticulação. A mesma justificação poderá aplicar-se à diminuição da actividade observada quando a carga de $\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}$ na matriz polimérica aumenta de 5 para 10 %. Por outro lado, o aumento da actividade catalítica observada na hidratação do canfeno com o aumento da reticulação para os compósitos $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]_2/\text{PVA}_x$ deve-se provavelmente a um efeito cumulativo do aumento do número de centros ácidos com uma melhoria da transferência de massa relacionada com a abertura de cadeias e aumento de canais devido à elevada carga de partículas de zeólito relativamente grandes.

Na oxidação do isoborneol, o comportamento da actividade dos catalisadores é mais ou menos o oposto ao verificado na hidratação do canfeno. Para os compósitos $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{PVA}_x$, a actividade aumentou com o grau de reticulação, porque provavelmente as cadeias de ácido sulfosuccínico actuam como espaçadores entre as cadeias de PVA, evitando a interacção entre as pontes de hidrogénio e melhorando a difusividade dos reagentes (Castanheiro, 2003).

Para os catalisadores compósitos $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]_2/\text{PVA}_x$, observou-se uma diminuição da actividade catalítica quando o grau de reticulação aumentou. Uma possível explicação para este resultado é o aumento da hidrofilia devido ao aumento do número de grupos sulfônicos, num meio que já é bastante hidrofílico devido à presença de zeólito Y. Como consequência, espera-se que o solvente no interior do sistema poroso do zeólito se torne mais rico em água, o que dificulta o acesso do isoborneol aos centros metálicos.

Quando se aumentou a carga de catalisador de 5 para 10 % (barras C3 e C4 – figura 4.20 B) observou-se um aumento na actividade relativamente á quantidade de compósito, mas uma ligeira diminuição em relação à quantidade de Co. Isto deve-se provavelmente ao aumento da hidrofilia da matriz, o qual leva, por sua vez, à diminuição da sorção do isoborneol e diminuição da actividade verificada em relação à quantidade de Co.

A selectividade para isoborneol também é influenciada pela carga do catalisador e pelo grau de reticulação (figura 4.21). Quando se aumenta o grau de reticulação dos catalisadores $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{PVA}_x$, a selectividade aumenta, mas diminui quando se aumenta o grau de reticulação dos catalisadores $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]_2/\text{PVA}_x$. Nos catalisadores com o mesmo grau de reticulação, $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]_2/\text{PVA}_5$ a selectividade aumenta com aumento de carga de catalisador $\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}$ imobilizado.

Muito provavelmente, no caso das membranas carregadas com o complexo livre, a selectividade para isoborneol aumenta com o aumento da reticulação, devido ao aumento da hidrofilia,

em consequência do aumento do número de grupos sulfônicos. Com o aumento da hidrofilia aumenta a sorção de água, o que favorece as reacções de hidratação em detrimento das reacções de isomerização.

No caso das membranas carregadas com os complexos encapsulados, a selectividade aumenta com a carga do catalisador porque a hidrofilia das membranas também aumenta. A selectividade diminui com o aumento da reticulação, no caso destas últimas membranas, porque este aumento da reticulação já não leva a um aumento significativo da hidrofilia (que já é elevada devido à carga de zeólito). Por outro lado, é de esperar que o aumento do número de funções ácidas leve a um aumento das reacções de isomerização, relativamente às de hidratação, pelo que se observa uma diminuição da selectividade com o aumento da reticulação.

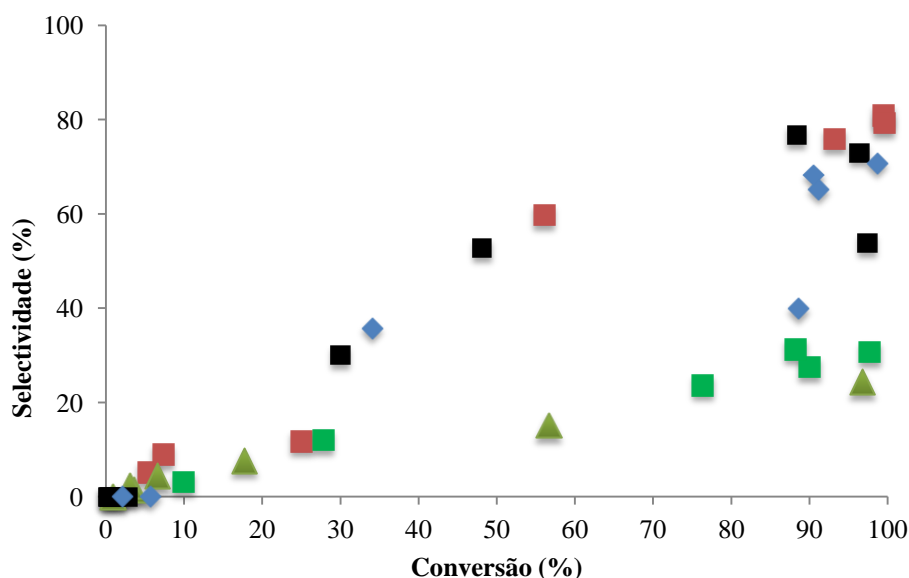


Figura 4.21 – Selectividades para o isoborneol obtidas na reacção de hidratação do canfeno com $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{PVA}_5$ (◆), $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{PVA}_{10}$ (■), $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]_1/\text{PVA}_5$ (▲), $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]_2/\text{PVA}_5$ (■) e $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]_2/\text{PVA}_{10}$ (■).

Na figura 4.22 apresentam-se as selectividades para a cânfora à conversão obtida no final da reacção de oxidação do isoborneol. Para efeitos de comparação, apresentam-se também os valores da selectividade para o isoborneol à conversão obtida no final da hidratação do canfeno. Pode-se observar que a selectividade para a cânfora varia com o grau de reticulação e com a carga de catalisador imobilizada nas matrizes de PVA de uma forma oposta ao que se verifica para o isoborneol. Quando se aumenta o grau de reticulação dos catalisadores $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{PVA}_x$, a selectividade para a cânfora diminui e diminui também quando se aumenta o grau de reticulação dos catalisadores $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]_2/\text{PVA}_x$. Nos catalisadores com o mesmo grau de reticulação, $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}]_2/\text{PVA}_5$ a selectividade diminui com aumento de carga de catalisador $\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien@NaY}$ imobilizado.

Com o aumento da reticulação aumenta o número de funções ácidas, o que leva ao aumento da velocidade de desidratação do isoborneol e, portanto, à diminuição da selectividade para a cânfora. No caso das membranas carregadas com o complexo encapsulado, o aumento da hidrofilia, em consequência do aumento da carga, leva ao aumento da sorção de peróxido. Em consequência, aumentam as reacções radiculares em cadeia e, portanto, diminui a selectividade para a cânfora.

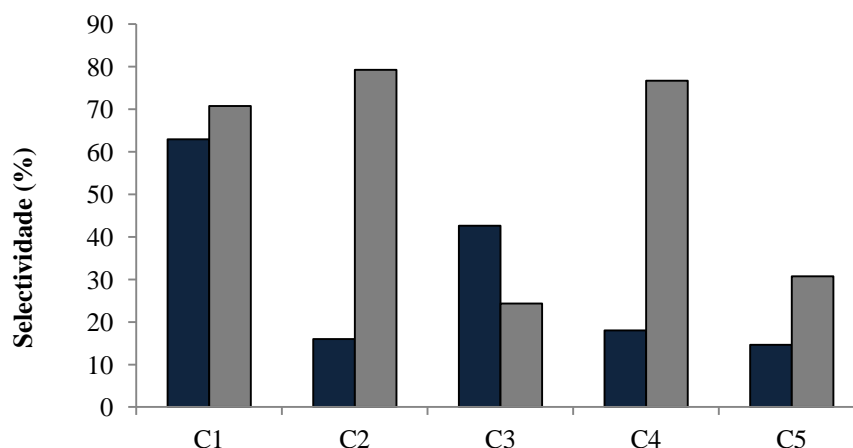


Figura 4.22 – Selectividades para a cânfora (■) à conversão máxima de isoborneol e para o isoborneol (□) à conversão máxima de canfeno.

C1 – $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{PVA}_5$, C2 – $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{PVA}_{10}$, C3 – $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien}@\text{NaY}]_1/\text{PVA}_5$, C4 – $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien}@\text{NaY}]_2/\text{PVA}_5$, C5 – $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien}@\text{NaY}]_2/\text{PVA}_{10}$.

4.2.4 Conclusões

Preparam-se catalisadores compósitos poliméricos consistindo na imobilização de complexos de $\text{Co}(\text{acac})_2$ e $\text{Co}(\text{acac})_2\text{trien}$ livres ou encapsulados no zeólito NaY em matrizes de PVA reticulado com ácido sulfosuccínico. Os catalisadores foram utilizados em reactor batch como catalisadores bifuncionais na síntese de cânfora a partir do canfeno, demonstrando ser activos nas reacções de hidratação do canfeno a isoborneol e de oxidação deste a cânfora.

Verificou-se que a imobilização de complexos de cobalto, livres ou encapsulados no zeólito Y, conduz a efeitos opostos na actividade catalítica e nas selectividades para o isoborneol e para a cânfora, devido provavelmente a competições entre fenómenos de transporte e de sorção.

Relativamente à hidratação do canfeno, a actividade diminui quando o grau de reticulação e a carga de complexo encapsulado aumentam devido não só a uma diminuição do coeficiente de sorção do canfeno mas também devido ao aumento das barreiras à difusão dos reagentes. A selectividade para o isoborneol aumenta pelo favorecimento das reacções de hidratação. Por outro lado, nas membranas carregadas com o complexo encapsulado a actividade aumenta com a reticulação devido a um efeito

cumulativo do aumento do número de centros ácidos com uma melhoria da transferência de massa, relacionada com a abertura de cadeias e aumento de canais, devido à elevada carga de partículas de zeólito relativamente grandes, favorecendo a transporte de reagentes e consequente aumento da actividade. Nestas, a selectividade para o isoborneol aumenta com a carga de complexo e diminui com o aumento da reticulação, porque aumenta a hidrofília no primeiro caso e porque o aumento do número de funções ácidas, no segundo caso, leva a um aumento das reacções de isomerização, relativamente às de hidratação, diminuindo a selectividade para o isoborneol.

Relativamente à oxidação do isoborneol, para as membranas carregadas com complexo livre, a actividade inicial aumenta com o grau de reticulação, porque provavelmente as cadeias de ácido sulfosuccínico actuam como espaçadores entre as cadeias de PVA, evitando a interacção entre as pontes de hidrogénio e melhorando a difusividade dos reagentes. Com o aumento da reticulação aumenta o número de funções ácidas, o que leva ao aumento da velocidade de desidratação do isoborneol e, portanto, à diminuição da selectividade para a cânfora.

Com o aumento da carga de complexo encapsulado, a actividade diminui com o aumento da reticulação devido ao aumento da hidrofília provocado pelo aumento do número de grupos sulfónicos, dificultando o acesso do isoborneol aos centros metálicos. Em consequência do aumento da carga, aumenta a hidrofília, o que leva ao aumento da sorção de peróxido, em consequência, aumentam as reacções radiculares em cadeia e, portanto, diminui a selectividade para a cânfora.

4.3 Síntese da cânfora em reactor de membrana catalítica polimérica

4.3.1 Introdução

No capítulo 3 estudou-se a preparação e utilização de TEMPO ancorado em sílicas mesoporosas, nomeadamente MCM-41 e SBA-15. Os catalisadores demonstraram ser activos na oxidação do isoborneol a cânfora quando se utiliza TBHP como reagente oxidante, sendo a reacção conduzida em reactor *batch*. A utilização como oxidante de peróxido de hidrogénio, reagente mais amigo do ambiente que o TBHP, foi desencorajada pelos resultados obtidos na oxidação do álcool benzílico. Aí, embora a actividade inicial do catalisador parecesse elevada, a conversão máxima obtida foi de apenas 10%, tendo sido atribuído este mau resultado à muito rápida destruição do peróxido catalisada pelo co-catalisador, CuCl.

A utilização dum reactor de membrana catalítica polimérica como *contactor*, em que o contacto entre o peróxido de hidrogénio e os iões cobre fosse evitado pela membrana, poderia permitir a utilização deste reagente oxidante, com êxito, na síntese da cânfora a partir do isoborneol. Neste capítulo descreve-se a oxidação do isoborneol a cânfora, conduzida num reactor de membrana catalítica polimérica a funcionar como *contactor* e equipado com uma membrana catalítica compósita, consistindo em SBA/BDI/TEMPO disperso numa matriz de PVA funcionalizada com ácido sulfoacético. Optou-se por este último reagente, em vez de se usar o ácido sulfosuccínico como reticulante, para se evitar a secagem da membrana durante a reticulação, com a consequente deformação, o que constituiria um obstáculo à sua utilização no reactor de membrana.

4.3.2 Condições experimentais

4.3.2.1 Preparação da membrana polimérica

A membrana polimérica compósita foi preparada por adição duma suspensão de 0,2 g de SBA/BDI/TEMPO (preparação descrita no capítulo 3) em 10 ml de água, previamente sonicada por 1 h, para desarejamento, a 10 ml duma solução aquosa de PVA a 10% (p/p), em caixa de Petri. Após adição de 0,8 g de ácido sulfoacético (Aldrich) agitou-se magneticamente durante 1 h, para homogeneização. Finalmente adicionaram-se 0,00034 mol (0,0609 ml) de glutaraldeído (Fluka, 5,6 M em água), mantendo-se a agitação durante mais 30 s. A reticulação foi completada por aquecimento da mistura a 313 K, durante mais 5 min. Finalmente, adicionou-se metanol para provocar inversão de fase e permitir que a membrana formada se destacasse facilmente do vidro. Obteve-se assim uma membrana com 7 cm de diâmetro e 1,5 mm de espessura (inchada na mistura água-metanol).

4.3.2.2 Caracterização

A caracterização da membrana foi efectuada por microscopia electrónica de varrimento, a qual foi efectuada num aparelho Zeiss Auriga operado a 1 kV no CENIMAT da Universidade Nova de Lisboa.

4.3.2.3 *Estudos reaccionais*

Os estudos reaccionais foram conduzidos a 323 K num reactor de membrana consistindo em duas câmaras cilíndricas, com 6 cm de diâmetro de base e 1 cm de altura (~28 ml) separadas pela membrana (ver figura 4.23).

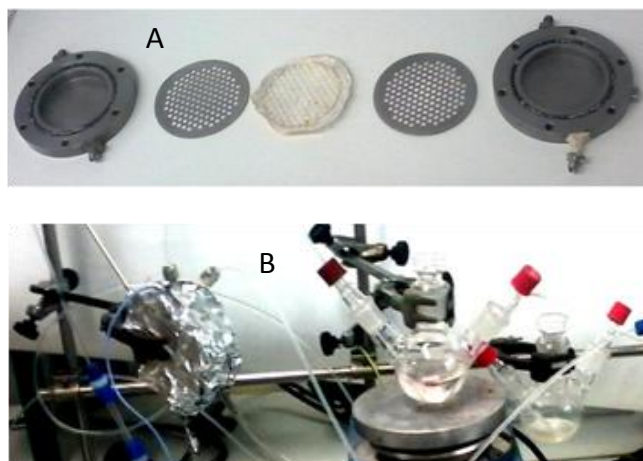


Figura 4.23 – As duas câmaras do reactor de membrana e a membrana catalítica (A). O reactor de membrana montado (B).

4.3.2.3.1 Hidratação do canfeno

Ligou-se uma das câmaras (A) a um balão de 100 ml equipado com agitador magnético (reservatório 1), por meio de tubos de Teflon, num circuito câmara A – reservatório 1 – bomba – câmara A, sendo a segunda câmara (B) foi ligada a um outro balão de 100 ml (reservatório 2), de forma semelhante. Carregou-se o reservatório 1 com 70 ml de acetona e 0,0045 mol (0,812 ml) de nonano (Aldrich, 99%), como padrão interno para a cromatografia, enquanto que o reservatório 2 foi carregado com 70 ml de acetona aquosa a 50% (v/v). Os conteúdos de ambos os reservatórios foram circulados pelas câmaras respectivas, em reciclo total, usando-se um caudal de 40 ml/min no lado da câmara A e um caudal de 19 ml/min, no lado da câmara B. O aquecimento do reactor foi efectuado por meio dum cordão de aquecimento ligado a um controlador de temperatura, sendo a medição desta efectuada através dum termopar do tipo K inserido na câmara A. A reacção foi iniciada após termostatização a 323 K, pela adição de 0,0045 mol (0,645 g) de canfeno (Aldrich, 95%) ao conteúdo do reservatório 1.

4.3.2.3.2 Oxidação do isoborneol

Para a oxidação do isoborneol, o reservatório (2) passou a ser um kitazato contendo uma solução de H_2O_2 a 6% (p/p) em acetona aquosa a 50% (v/v), mantendo-se o circuito câmara B – reservatório 2 – bomba – câmara B, mas alimentando-se o kitazato por meio duma ampola de carga com a mesma solução e ligando-se a saída lateral ao esgoto. O reservatório 1 foi carregado com 70 ml de acetona, 0,0045 mol (0,812 ml) de nonano (Aldrich, 99%), como padrão interno para a cromatografia e 0,025 g de CuCl (Merck). O conteúdo do reservatório 1 foi circulado pela câmara A a um caudal de 40 ml/min, em reciclo total, enquanto que a solução contida no reservatório 2 foi circulada na câmara B a um caudal de 20 ml/min, sendo a solução fresca alimentada a um caudal de 10 ml/min (razão de reciclo: 2). A reacção foi iniciada após termostatização a 323 K, pela adição de 0,0042 mol (0,602 g) de isoborneol (Aldrich, 95%) ao conteúdo do reservatório 1.

Durante as reacções recolheram-se periodicamente amostras do conteúdo do reservatório 1, as quais foram analisadas por cromatografia gasosa (GC) tal como descrito no Capítulo 2.

4.3.3 Resultados e discussão

4.3.3.1 Caracterização

Na figura 4.24 mostram-se as imagens de microscopia electrónica de varrimento para uma face da membrana e para a secção transversal. Na imagem da face observa-se uma superfície porosa, apresentando agregados que parecem ser partículas de SBA/BDI/TEMPO envolvidas em polímero.

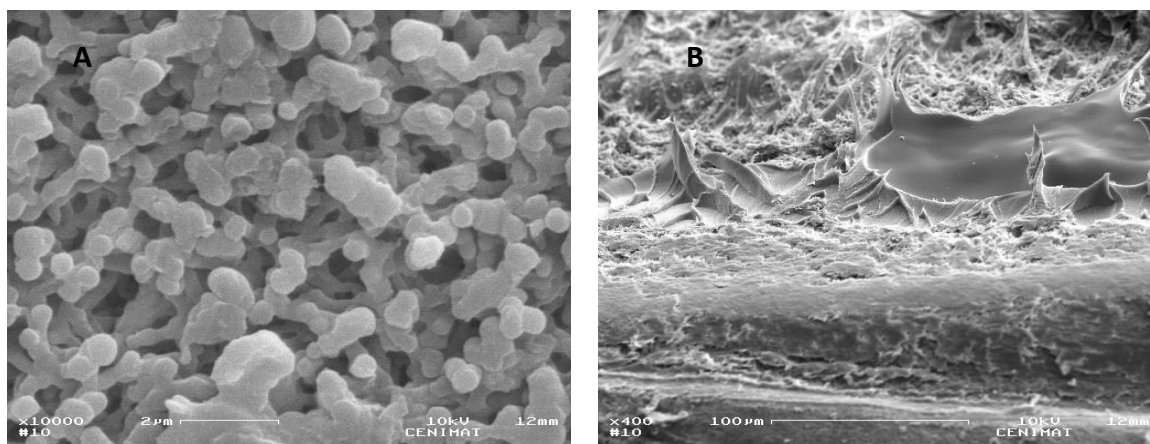


Figura 4.24 – Imagens de microscopia electrónica de varrimento (SEM) da superfície (A) e da secção transversal (B) da membrana SBA/BDI/TEMPO@PVASO₃H.

A imagem da secção transversal mostra que a membrana é claramente assimétrica, dividida em duas zonas distintas, sendo a superior porosa e a inferior densa.

4.3.3.2 *Estudos reaccionais*

A membrana não mostrou qualquer actividade na hidratação do canfeno, não se observando vestígios de produtos ao fim de 40 h de funcionamento do reactor.

Na figura 4.25 apresentam-se os perfis de concentração obtidos para a reacção de oxidação do isoborneol.

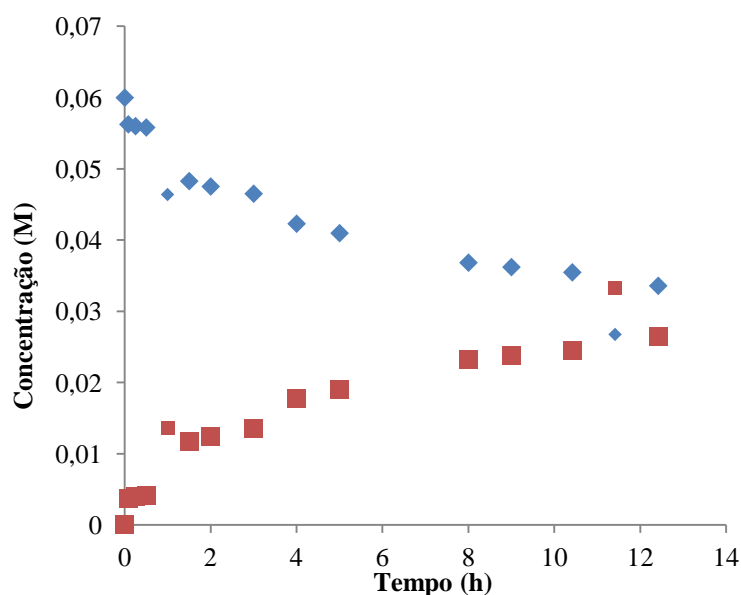


Figura 4.25 – Perfis de concentração obtidos para a reacção de oxidação do isoborneol.

◆ - Cânfora, ■ - Isoborneol.

Foi, assim, possível obter uma conversão de 44% ao fim de 12 h de reacção, com 100% de selectividade para a cânfora, não se observando a paragem da reacção que tinha ocorrido no caso da oxidação do álcool benzílico descrita no capítulo 3. A conversão obtida com o reactor de membrana foi idêntica à obtida em *batch*, na presença de TBHP, ao fim do mesmo tempo de reacção (figura 3.18). Infelizmente a membrana rompeu ao fim das 12 h.

4.3.4 Conclusões

Preparou-se uma membrana catalítica polimérica plana, consistindo em PVA funcionalizado com ácido sulfoacético e SBA/BDI/TEMPO disperso na matriz polimérica. A membrana foi montada num reator de membrana a funcionar como *contactor*. Embora não tenha mostrado qualquer actividade na hidratação do canfeno, este sistema permitiu a obtenção de 44% de conversão de isoborneol com 100% de selectividade para a cânfora, em 12 h de reacção. A separação pela membrana, do co-catalisador CuCl da solução de peróxido, permitiu evitar a rápida destruição deste último reagente, que tinha sido observada em condições *batch*. Infelizmente a membrana rompeu ao fim de 12 h de operação na reacção de oxidação (tinha já sido utilizada na tentativa de hidratação, durante 44 h). Em trabalho futuro dever-se-ia experimentar não só maiores reticulações, mas também o uso de soluções de peróxido mais diluídas.

5 Conclusões gerais

O objectivo último deste trabalho consistiu no desenvolvimento de membranas catalíticas poliméricas bifuncionais para a síntese de cânfora a partir do canfeno. No sentido de caminhar nesta direcção, começou-se por estudar a hidratação ácida do canfeno e de seguida a oxidação do isoborneol.

No estudo da hidratação ácida do canfeno, foram testados vários catalisadores sólidos ácidos: zeólito beta, ácido dodecamolibdofosfórico encapsulado nas supercavidades do zeólito USY, carvões activados sulfonados e membranas de PVA sulfonados. Em todos os testes catalíticos efectuados, os principais produtos da hidratação do canfeno são o hidrato de canfeno e o isoborneol, obtendo-se quantidades menores de outros terpenos, nomeadamente terpinoleno, α -terpineol e borneol.

As reacções de hidratação foram efectuadas num reactor batch a 325 K, sob agitação magnética em acetona aquosa. Numa primeira fase do trabalho avaliou-se o efeito da concentração da água. Assim, na presença do zeólito beta, estudou-se qual a melhor razão acetona:água a usar nas reacções de hidratação. Os melhores valores de conversão, actividade e selectividade para o isoborneol (42 % a 93 % de conversão) foram obtidos na reacção efectuada com igual percentagem de água e de acetona. Assim, definido este parâmetro, as reacções seguintes foram efectuadas utilizando percentagens iguais de água e acetona. A estabilidade catalítica do zeólito beta foi estudada, efectuando-se ensaios consecutivos com a mesma amostra de catalisador. O catalisador perde alguma actividade inicial, no entanto ao fim da terceira utilização parece estabilizar. Desenvolveu-se ainda um modelo cinético simples cujos resultados sugerem que o hidrato de canfeno é intermediário na formação do isoborneol, não havendo formação directa deste álcool a partir do canfeno.

O ácido dodecamolibdofosfórico (HPMo) preparado foi encapsulado nas supercavidades do zeólito USY, devido ao facto dos heteropoliácidos serem muito solúveis em meios polares, dificultando a sua separação da mistura reaccional. Em contraste com o zeólito beta, o HPMo@USY permite obter maiores valores de selectividade para o isoborneol, apesar da actividade inicial e da conversão no final da reacção serem menores. Foi igualmente desenvolvido um modelo cinético em que à semelhança do observado na reacção catalisada pelo zeólito beta, o isoborneol é formado a partir do hidrato de canfeno. Os resultados da modelação cinética sugerem ainda que a desorção do hidrato de canfeno nos centros activos do catalisador é substancialmente mais fraca do que a observada com o zeólito beta.

Os carvões activados sulfonados foram preparados sujeitando um carvão activado a vários tratamentos oxidativos diferentes (HNO_3 , H_2O_2 e N_2O), de modo a conseguirem-se superfícies com diferentes hidrofílicas, sendo posteriormente a sulfonação conseguida por tratamento com ácido sulfúrico fumante. A dessorção de SO_2 durante experiências de TPD permitiu identificar o carvão tratado com HNO_3 como sendo aquele que contém maior número de centros ácidos à superfície. Os carvões sulfonados mostraram ser mais selectivos para o hidrato de canfeno do que para o isoborneol. O valor mais elevado de actividade foi obtido para o carvão oxidado com N_2O e sujeito a tratamento térmico antes do tratamento com ácido sulfúrico fumante. O valor mais elevado da selectividade para o isoborneol (65 % a 70 % de conversão) foi obtido para o carvão tratado previamente com H_2O_2 . Comparativamente ao zeólito beta e ao HPMo@USY , o carvão activado oxidado com N_2O e sujeito a tratamento térmico previamente ao tratamento com ácido sulfúrico fumante, apresenta maior actividade, pois apresenta um valor de conversão de 79% às 55 h de reacção, muito superior aos obtidos com aqueles catalisadores aos mesmos tempos. Porém, a selectividade para o isoborneol à conversão máxima é inferior à obtida com HPMo@USY .

Como primeira aproximação às membranas catalíticas poliméricas prepararam-se membranas de PVA sulfonadas com ácido sulfosuccínico e com ácido sulfoacético. A sulfonação das membranas foi efectuada pela reacção do poli(álcool vinílico) com ácido sulfosuccínico (de modo a obter 10% de sulfonação) e com ácido sulfoacético (para obter 10 a 50 % de sulfonação). Quando estes materiais foram usados como catalisadores sólidos ácidos, observou-se igualmente isoborneol como produto principal da hidratação do canfeno, formando-se também hidrato de canfeno como intermediário. A membrana reticulada com ácido sulfosuccínico apresentou uma actividade mais baixa do que as membranas funcionalizadas com ácido sulfoacético. No entanto, foi a que mostrou ter mais estabilidade catalítica após quatro utilizações sucessivas. De um modo geral, quando a percentagem de ácido sulfoacético aumenta, a actividade catalítica da membrana diminui, provavelmente devido à diminuição do volume livre dificultando a transferência de massa. Observou-se ainda o efeito da sulfonação das membranas de PVA na selectividade para o isoborneol, sendo as membranas com 10, 20 e 30 % de sulfonação com ácido sulfoacético mais selectivas para o isoborneol. A membrana sulfonada com ácido sulfosuccínico foi a que apresentou menor valor de selectividade para o isoborneol à conversão obtida no final da reacção.

Após o estudo da hidratação do canfeno na presença de catalisadores sólidos ácidos, estudou-se a oxidação do isoborneol, precursor directo da cânfora. Nos estudos de oxidação, optou-se por estudar o 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO) por ter uma grande eficácia na oxidação selectiva de álcoois primários e secundários. Este catalisador foi imobilizado em SBA-15 e MCM-41, através de uma metodologia de ancoragem pós-síntese. Durante este processo de imobilização, a estrutura dos suportes não sofreu alterações significativas. Os catalisadores preparados foram testados

em reacções de oxidação de álcoois primários e secundários. Nas reacções de oxidação do 1-butanol, do 1-octanol e do álcool benzílico obtêm-se como produtos da reacção os respectivos aldeídos, butanal, octanal e benzaldeído. Na presença de TBHP como oxidante, a reacção não para no aldeído, prosseguindo com a oxidação deste a ácido carboxílico, dando origem à formação de ácido benzóico. A reacção de oxidação do isoborneol origina principalmente a formação da cetona cânfora.

Na reacção de oxidação com NaOCl como oxidante, verifica-se que o catalisador apresenta actividades iniciais elevadas, atingindo-se praticamente 100 % de conversão em menos de 30 minutos. No entanto, observa-se uma desactivação do catalisador em utilizações subsequentes, sendo a actividade praticamente negligenciável após a terceira utilização. Esta desactivação pode-se dever à ocorrência de hidrólise das ligações uretano do agente de ligação. Nas reacções de oxidação com outros reagentes oxidantes, O₂, TBHP e H₂O₂, estudou-se o efeito do oxidante, do solvente e do reagente na actividade inicial, na conversão do álcool e na selectividade observadas no final da reacção.

O agente oxidante que apresentou maior TOF inicial e maiores valores de conversão no final da reacção foi o TBHP para os dois catalisadores usados na reacção de oxidação do álcool benzílico. O menor valor de TOF foi obtido com H₂O₂ provavelmente devido a uma rápida decomposição do peróxido, verificando-se também uma conversão muito limitada. Os valores de TOF das reacções realizadas com oxigénio também são inferiores ao das reacções realizadas com TBHP. No entanto, com este oxidante, parece não haver limitações na conversão, sendo possível a obtenção de maiores valores de conversão, apesar da baixa actividade verificada. Quando se utilizou acetonitrilo como solvente, o TOF inicial foi superior, concluindo-se que o solvente pode influenciar a actividade do catalisador e a conversão do álcool.

Os catalisadores são muito eficientes nas reacções de oxidação do álcool secundário isoborneol, no sistema TBHP/acetonitrilo, com actividades muito superiores às verificadas com o álcool benzílico. Os catalisadores apresentam boa estabilidade, sem perda de actividade ou de alterações significativas na conversão observada no final da reacção e na selectividade à conversão obtida no final da reacção após utilizações sucessivas com a mesma amostra de catalisador. No entanto, parece haver um abrandamento da velocidade de reacção, superior ao que seria de esperar pelo consumo do álcool. A modelação cinética, assumindo um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood, conduz a valores muito elevados da constante de adsorção do produto final, o que sugere o consumo rápido do reagente oxidante com a consequente violação de uma das hipóteses do modelo, que era a constância da concentração deste reagente.

Passando ao objectivo principal deste trabalho, síntese de cânfora a partir do canfeno, começou-se por estudar o efeito do método de adição do agente oxidante na reacção catalítica, na presença do HPMo encapsulado no zeólito USY. Experimentaram-se três formas diferentes de introdução de peróxido de hidrogénio: carga total antes do início da reacção (R1), adição lenta e de uma forma contínua, durante a reacção (R2) e adição após completa hidratação do canfeno a isoborneol (R3). Na reacção R1, em que o H_2O_2 foi adicionado no início da reacção, observam-se produtos da catálise ácida (hidrato de canfeno e isoborneol) e da oxidação (canfenilona, cânfora e álcool perílico). Embora as maiores actividades catalíticas, na hidratação do canfeno, sejam observadas com os métodos R1 e R2, é o método R3 que permite obter as maiores selectividades quer para o isoborneol quer para a cânfora.

A síntese de cânfora a partir de canfeno foi estudada na presença de compósitos heteropoliácido dispersos em PVA e PDMS, complexos de $\text{Co}(\text{acac})_2$ ou $\text{Co}(\text{acac})_2$ trien encapsulados no zeólito NaY dispersos em PVA e na presença de SBA/BDI/TEMPO também disperso em PVA.

Na presença de compósitos heteropoliácido, na hidratação de canfeno, observa-se que a actividade das membranas HPMo@USY/PDMS e HPMo@USY/PVA é superior à actividade da membrana HPMo/PVA, verificando-se o oposto na oxidação de isoborneol a cânfora. Verificou-se também que esta última membrana é a que apresenta a mais elevada selectividade à mais elevada conversão de isoborneol, permitindo um rendimento em cânfora de 97%, na oxidação do isoborneol.

Quanto aos catalisadores poliméricos consistindo em complexos de $\text{Co}(\text{acac})_2$ ou $\text{Co}(\text{acac})_2$ trien encapsulados no zeólito NaY dispersos em PVA, verificou-se que a imobilização de complexos de cobalto, directamente ou encapsulado no zeólito Y, conduz a efeitos opostos na actividade catalítica e nas selectividades para o isoborneol e para a cânfora, devido provavelmente a competições entre fenómenos de transporte e de absorção.

Finalmente, foi testada uma membrana catalítica plana consistindo no catalisador SBA/BDI/TEMPO disperso numa matriz de PVA sulfonado com ácido sulfoacético, montada num reactor de membrana, a funcionar como *contactor*. Embora não tenha mostrado qualquer actividade na hidratação do canfeno, este sistema permitiu a obtenção de 44% de conversão de isoborneol com 100% de selectividade para a cânfora, em 12 h de reacção. A separação efectuada pela membrana, do co-catalisador CuCl da solução de peróxido, permitiu evitar a rápida destruição deste último reagente, que tinha sido observada em condições *batch*.

Perspectivas de trabalho futuro

O trabalho realizado deixou em aberto alguns aspectos que deveriam ser aprofundados, como por exemplo a introdução de grupos sulfónicos no carvão activado de outra forma, uma vez que a sulfonação com ácido sulfúrico fumante não teve grande efeito na hidratação ácida do canfeno.

Seria desejável otimizar não só o funcionamento do reactor de membrana, na oxidação do isoborneol, mas também a optimização da própria membrana catalítica, com a utilização de diferentes graus de reticulação ou outros reticulantes.

Seria também interessante preparar e estudar a actividade catalítica e a selectividade para o isoborneol e para a cânfora de outros materiais poliméricos, como o poliestireno. O estudo da reticulação com diaminas lineares ou o estudo do efeito da variação do comprimento da cadeia carbonada das diaminas poderia ser também interessante, assim como o estudo do efeito da carga de sólidos.

6 Bibliografia

- AKSOYLU, A. E. ; FREITAS, M. M. A. ; FIGUEIREDO, J. L. – Bimetallic Pt–Sn catalysts supported on activated carbon : the effects of support modification and impregnation strategy. **Applied Catalysis A : General**. 192 (2000) 29-42.
- AKSOYLU, A. E. ; MADALENA, M. ; FREITAS, A. ; PEREIRA, M. F. R. ; FIGUEIREDO, J. L. – The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts. **Carbon**. 39 (2001) 175-185.
- ALBERT, R. M. ; TRAYNOR, S. G. ; WEBB, R. L. – Fragrance and Flavor Chemicals, in **Naval Stores : Production, Chemistry, Utilization**, D.F. ZINKEL, J. RUSSEL (eds.), Chap. 12, p. 479, Pulp Chemicals Association, New York, 1989.
- ALSALME, A. ; KOZHEVNIKOVA, E. F. ; KOZHEVNIKOV, I.V. – α -Pinene isomerisation over heteropoly acid catalysts in the gas-phase. **Applied Catalysis A : General**. 390 (2010) 219-224.
- ANANDAN, S. ; RYU, S. W. ; CHO, WJ. ; YOON, M. – Heteropolytungstic acid ($H_3PW_{12}O_{40}$)-encapsulated into the titanium-exchanged HY (TiHY) zeolite : a novel photocatalyst for photoreduction of methyl orange. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**. 195 (2003) 201-208.
- ANELLI, L. ; BIFFI, C. ; MONTANARI, F. ; QUICI, S. – Fast and selective oxidation of primary alcohols to aldehydes or to carboxylic acids and of secondary alcohols to ketones mediated by oxoammonium salts under two-phase conditions. **The Journal of Organic Chemistry**. 52 (1987) 2559-2562.
- ARENDS, I. W. C. E. ; SHELDON, R. A. ; WALLAU, M. ; SCHUCHARDT, U. – Oxidative transformations of organic compounds mediated by redox molecular sieves. **Angewandte Chemie International Edition**. 36 (1997) 1144-1163.
- ARENDS, I. W. C. E. ; GAMEZ, P. ; SHELDON, R. A. – Green Oxidation of Alcohols Using Biomimetic Cu Complexes and Cu Enzymes as Catalysts, in **Advances in Inorganic Chemistry : Including Bioinorganic Studies**, VAN ELDIK, R. ; REEDIJK, J. (eds.), V. 58, pp. 235-279, Academic Press, Amsterdam, 2006.
- ATALAY, B. ; GÜNDÜZ, G. – Isomerization of α -pinene over $H_3PW_{12}O_{40}$ catalysts supported on natural zeolite. **Chemical Engineering Journal**. 168 (2011) 1311-1318.
- BAILEY, W. F. ; BOBBITT, J. M. ; WIBERG, K. B. – Mechanism of the oxidation of alcohols by oxoammonium cations. **The Journal of Organic Chemistry**. 72 (2007) 4504-4509.
- BECK, J. S. ; VARTULI, J. C. ; ROTH, W. J. ; LEONOWICZ, M. E. ; KRESGE, C. T. ; SCHMITT, K. D. ; CHU, C. T-W. ; OLSON, D. H. ; SHEPPARD, E. W. ; MCCULLEN, S. B. ; HIGGINS, J. B. SCHLENKERT, J. L. – A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**. 114 (1992) 10834-10843.
- BENGTSON, G. ; SCHEEL, H. ; THEIS, J. ; FRITSCH, D. – Catalytic membrane reactor to simultaneously concentrate and react organics. **Chemical Engineering Journal**. 85 (2002) 303-311.
- BHUNIA, S. ; SAHA, D. ; KONER, S. – MCM-41-supported oxo-vanadium(IV) complex : a highly selective heterogeneous catalyst for the bromination of hydroxy aromatic compounds in water. **Langmuir**. 27 (2011) 15322-15329.
- BLEDA-MARTÍNEZ, M. J. ; LOZANO-CASTELLÓ, D. ; MORALLÓN, E. ; CAZORLA-AMORÓS, D. ; LINARES-SOLANO, A. – Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials. **Carbon**. 44 (2006) 2642-2651.
- BOEHM, H. P. – Surface oxides on carbon and their analysis : a critical assessment. **Carbon**. 40 (2002) 145-149.
- BOLM, C. ; FEY, T. – TEMPO oxidations with a silica-supported catalyst. **Chemical Communications**. 18 (1999) 1795-1796.
- BONELLI, R. ; LUCARELLI, C. ; PASINI, T. ; LIOTTA, L. F. ; ZACCHINI, S. ; ALBONETTI, S. - Total oxidation of volatile organic compounds on Au/FeOx catalysts supported on mesoporous SBA-15 silica. **Applied Catalysis A : General**. 400 (2011) 54-60.
- BOSMAN, A. W. ; JANSSEN, R. A. J. ; MEIJER, E. W. – Five generations of nitroxyl-functionalized dendrimers. **Macromolecules**. 30 (1997) 3606-3611.

- BOTELLA, P. ; CORMA, A. ; NIETO, J. M. L. ; VALENCIA, S. ; LUCAS, M. E. ; SERGIO, M. – Selective hydration of dihydromyrcene to dihydromyrcenol over H-beta zeolite : influence of the microstructural properties and process variables. **Applied Catalysis A: General**. 203 (2000) 251-258.
- BRODIE-LINDER, N. ; DOSSEH, G. ; ALBA-SIMONESCO, C. ; AUDONNET, F. ; IMPÉROR-CLERC, M. – SBA-15 synthesis : are there lasting effects of temperature change within the first 10 min of TEOS polymerization? **Materials Chemistry and Physics**. 108 (2008) 73-81.
- BRUNEL, D. ; BELLOCQ, N. ; SUTRA, P. ; CAUVEL, A. ; LASPÉRAS, M. ; MOREAU, P. ; DI RENZO, F. ; GALARNEAU, A. ; FAJULA, F. – Transition-metal ligands bound onto the micelle-templated silica surface. **Coordination Chemistry Reviews**. 178-180 (1998) 1085-1108.
- BRUNEL, D. FAJULA, F. ; NAGY, J. B. ; DEROIDE, B. ; VERHOEF, M. J. ; VEUM, L. ; PETERS, J. A. ; VAN BEKKUM, H. – Comparison of two MCM-41 grafted TEMPO catalysts in selective alcohol oxidation. **Applied Catalysis A : General**. 213 (2001) 73-82.
- BRÜHWILER, D. – Postsynthetic functionalization of mesoporous silica. **Nanoscale**. 2 (2010) 887-892.
- CAETANO, C. S. ; FONSECA, I. M. ; RAMOS, A. M. ; VITAL, J. ; CASTANHEIRO, J. E. – Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica. **Catalysis Communications**. 9 (2008) 1996-1999.
- CAETANO, C. S. ; GUERREIRO, L. ; FONSECA, I. M. ; RAMOS, A. M. ; VITAL, J. ; CASTANHEIRO, J. E. – Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups. **Applied Catalysis A : General**. 359 (2009) 41-46.
- CAIRON, O. ; KHABTOU, S. ; BALANZAT, E. ; JANIN, A. ; MARZIN, M. ; CHAMBELLAN, A. ; LAVALLEY, J. C. ; CHEVREAU, T. – Determination by IR spectroscopy of the N(Al-fram) and crystallinity level for amorphous phase containing HY zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**. 84 (1994) 997-1004.
- CALVINO-CASILDA, V. ; LÓPEZ-PEINADO, A. J. ; DURÁN-VALLE, C. J. ; MARTÍN-ARANDA, R. M. – Last decade of research on activated carbons as catalytic support in chemical processes. **Catalysis Reviews : Science and Engineering**. 52 (2010) 325-380.
- CANALI, L. ; SHERRINGTON, D. C. – Utilisation of homogeneous and supported chiral metal(salen) complexes in asymmetric catalysis. **Chemical Society Reviews**. 28 (1999) 85-93.
- CAPS, V. ; TSANG, S. C. – Heterogenisation of Os species on MCM-41 structure for epoxidation of trans-stilbene. **Applied Catalysis A : General**. 248 (2003) 19-31.
- CASTANHEIRO J. E. ; RAMOS, A. M. ; FONSECA, I. ; VITAL, J. – The acid-catalysed reaction of α -pinene over molybdophosphoric acid immobilised in dense polymeric membranes. **Catalysis Today**. 82 (2003) 187-193.
- CASTANHEIRO, J. E. ; FONSECA, I. M. ; RAMOS, A. M. ; OLIVEIRA, R. ; VITAL, J. – Hydration of α -pinene over molybdophosphoric acid immobilized in hydrophobically modified PVA membranes. **Catalysis Today**. 104 (2005) 101-372.
- CASTANHEIRO, J. E. ; RAMOS, A. M. ; FONSECA, I. M. ; VITAL, J. – Esterification of acetic acid by isoamyl alcohol over catalytic membranes of poly(vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups. **Applied Catalysis A : General**. 311 (2006) 17-23.
- CHAUBE, V. D. ; SHYLESH, S. ; SINGH A. P. – Synthesis, characterization and catalytic activity of Mn(III)- and Co(II)- salen complexes immobilized mesoporous alumina. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**. 241 (2005) 79-87.
- CHEN, Y. ; CHEN, W. ; TANG, Q. ; GUO, Z. ; YANG, Y. SU, F. – Aerobic oxidation of benzyl alcohol over activated carbon supported manganese and vanadium catalysts : effect of surface oxygen-containing groups. **Catalysis Letters**. 141 (2011) 149-157.
- CHIMIENTI, M. E. ; PIZZIO, L. R. ; CÁCERES, C. V. ; BLANCO, M. N. – Tungstophosphoric and tungstosilicic acids on carbon as acidic catalysts. **Applied Catalysis A : General**. 208 (2001) 7-19.
- CHOI, J. S. ; SONG, I. K. ; LEE, W. Y. – Performance of double-pipe membrane reactor comprising heteropolyacid catalyst and polymer membrane for the MTBE (methyl tert-butyl ether) decomposition. **Journal of Membrane Science**. 166 (2000) 159-175.
- CHUN, Y. S. ; HA, K. ; LEE, Y-J. ; LEE, J. S. ; KIM, H. S. ; PARK, Y. S. ; YOON, K. B. – Diisocyanates as novel molecular binders for monolayer assembly of zeolite crystals on glass. **Chemical Communications**. 17 (2002) 1846-1847.

- CIESLA, U. ; SCHÜTH, F. – Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**. 27 (1999) 131-149.
- CORMA, A. ; NAVARRO, M. T. ; PÉREZ-PARIENTE, J. ; SÁNCHEZ, F. – Preparation and properties of Ti-containing MCM-41. **Studies in Surface Science and Catalysis**. 84 (1994) 69-75.
- CORMA, A. – From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**. 97 (1997a) 2373-2419.
- CORMA, A. – Solid acid catalysts. **Solid State and Materials Science**. 2 (1997b) 63-75.
- CORMA, A. – State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. **Journal of Catalysis**. 216 (2003) 298-312.
- COSTA, A. A. ; Wilson, W. B. ; Wang, H. ; Campiglia, A. D. ; Dias, J. A. ; Dias, S. C. L. – Comparison of BEA, USY and ZSM-5 for the quantitative extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples. **Microporous and Mesoporous Materials**. 149 (2012) 186-192.
- DA SILVA, K. A. ; KOZHEVNIKOV, I. V. ; GUSEVSKAYA, E. V. – Hydration and acetoxylation of camphene catalyzed by heteropoly acid. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**. 192 (2003) 129-134.
- DIAS, A. S. ; PILLINGER, M. ; VALENTE, A. A. – Mesoporous silica-supported 12-tungstophosphoric acid catalysts for the liquid phase dehydration of D-xylose. **Microporous and Mesoporous Materials**. 94 (2006) 214-225.
- DIJKSMAN, A. ; ARENDS, I. W. C. E. ; SHELDON, R. A. – Polymer immobilised TEMPO (PIPO) : an efficient catalyst for the chlorinated hydrocarbon solvent-free and bromide-free oxidation of alcohols with hypochlorite. **Chemical Communications**. 4 (2000) 271-272.
- DIOOS, B. M. L. ; VANKELECOM, I. F. J. ; JACOBS, P. A. – Aspects of immobilisation of catalysts on polymeric supports. **Advanced Synthesis & Catalysis**. 348 (2006) 1413-1446.
- DU, Z. ; MA, J. ; MA, H. ; WANG, M. ; HUANG, Y. ; XU, J. – Vanadyl sulfate: a simple catalyst for oxidation of alcohols with molecular oxygen in combination with 2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl-1-oxyl. **Catalysis Communications**. 11 (2010) 732-735.
- DUPONT, P. ; VÉDRINE, J. C. ; PAUMARD, E. ; HECQUET, G. ; LEFEBVRE, F. – Heteropolyacids supported on activated carbon as catalysts for the esterification of acrylic-acid by butanal. **Applied Catalysis A : General**. 129 (1995) 217-227.
- EL ALI, B. ; BREGEAULT, J-M. ; MERCIER, J. ; MARTIN, J. M. C. ; CONVERT, O. – The oxidation of ketones with a heteropolyacid, $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ and dioxygen. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**. 13 (1989) 825-826.
- ENCARNAÇÃO, A. C. ; FLORES, A. ; MOTA, S. I. ; PALMA, C. ; RAMOS, A. M. ; VITAL, J. ; FONSECA, I. M. – Polymerisation of pinenes using vanadium oxide supported on activated carbon. **Catalysis Today**. 78 (2003) 197-201.
- FERREIRA, R. ; SILVA, M. ; FREIRE, C. ; DE CASTRO, B. ; FIGUEIREDO, J. L. – Encapsulation of copper(II) complexes with pentadentate N_3O_2 Schiff base ligands derived from acetylacetone in NaX zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**. 38 (2000) 391-401.
- FERREIRA, P. ; PHILLIPS, E. ; RIPPON, D. ; TSANG, S. C. – Catalytic oxidation of alcohols using molecular oxygen mediated by poly(ethylene glycol)-supported nitroxyl radicals. **Applied Catalysis B : Environmental**. 61 (2005) 206-211.
- FERREIRA, P. ; FONSECA, I. M. ; RAMOS, A. M. ; VITAL, J. ; CASTANHEIRO, J. E. – Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY zeolite. **Catalysis Communications**. 10 (2009) 481-484.
- FEY, T. ; FISCHER, H. ; BACHMANN, S. ; ALBERT, K. ; BOLM, C. – Silica-supported TEMPO catalysts : synthesis and application in the Anelli oxidation of alcohols. **The Journal of Organic Chemistry**. 66 (2001) 8154-8159.
- FIGUEIREDO, J. L. ; RIBEIRO, F. R. – Catálise heterogênea. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa. (1989).
- FIGUEIREDO, J. L. ; PEREIRA, M. F. R. ; FREITAS, M. M. A. ; ÓRFÃO, J. J. M. – Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**. 37 (1999) 1379-1389.
- FRICKE, R. ; KOSSLICK, H. ; LISCHKE, G. ; RICHTER, M. – Incorporation of gallium into zeólitos : syntheses, properties and catalytic application. **Chemical Reviews**. 100 (2000) 2303-2405.
- FRITSCH, D. ; BENGTON, G. – Catalytic polymer membranes for high temperature hydrogenation of viscous liquids. **Advanced Engineering Materials**. 8 (2006) 386-389.

- FODOR, K. ; KOLMSCHOT, S. G. A. ; SHELDON, R. A. – Heterogeneous enantioselective catalysis : state of the art. **Enantiomer**. 4 (1999) 497-511.
- GAINSFORD, G. J. ; HOSIE, C. F. ; WESTON, R. J. – Conversion of α -pinene to terpinyl acetate over H-beta zeolites. **Applied Catalysis A : General**. 209 (2001) 269-277.
- GAMELAS, J. ; CAVALEIRO, A. ; SANTOS, I. ; BALULA, M. S. – Os polioxometalatos : do anião de Keggin às nanocapsulas. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**. 90 (2003) 45-51.
- GAO, L. ; WANG, Y. ; WANG, J. ; HUANG, L. ; SHI, L. ; FAN, X. ; ZOU, Z. ; YU, T. ; ZHU, M. ; LI, Z. – A novel Zn^{II} -sensitive fluorescent chemosensor assembled within aminopropyl-functionalized mesoporous SBA-15. **Inorganic Chemistry**. 45 (2006) 6844-6850.
- GILHESPY, M. ; LOK, M. ; BAUCHEREL, X. – Polymer-supported nitroxyl radical catalysts for the hypochlorite and aerobic oxidation of alcohols. **Catalysis Today**. 117 (2006) 114-119.
- GIMÉNEZ, V. ; MANTECÓN, A. ; CÁDIZ, V. – Crosslinking of poly(vinyl alcohol) using dianhydrides as hardeners. **Journal of Applied Polymer Science**. 59 (1996) 425-431.
- GHOBARAKAR, H. ; SCHÄF, O. ; GUTH, U. – Zeolites : from kitchen to space. **Progress in Solid State Chemistry**. 27 (1999) 29-73.
- GOLUBEV, V. A. ; ROZANTSEV, E. G. ; NEIMAN, M. B. – Some reactions of free iminoxyl radicals with the participation of the unpaired electron. **Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seria Khimicheskaya**. 11 (1965) 1927-1936. **Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science**. 14 (1965) 1898-1904.
- GREGG, S. J. ; SING, K. S. W. – Adsorption. Surface Area and Porosity. Academic Press, New York, 1982.
- GÜNDÜZ, G. ; DIMITROVA, R. ; YILMAZ, S. ; DIMITROV, L. ; SPASSOVA, M. – Isomerisation of α -pinene over beta zeolites synthesised by different methods. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**. 225 (2005) 253-258.
- GURRATH, M. ; KURETZKY, T. ; BOEHM, H. P. ; OKHLOPKOVA, L. B. ; LISITSYN, A. S. ; LIKHOLOBOV, V. A. – Palladium catalysts on activated carbon supports : influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface. **Carbon**. 38 (2000) 1241-1255.
- HABER, J. ; PAMIN, K. ; MATACHOWSKI, L. ; MUCHA, D. – Catalytic performance of the dodecatungstophosphoric acid on different supports. **Applied Catalysis A : General**. 256 (2003) 141-152.
- HANSON, J. R. – In Chemistry of Terpenes and Terpenoides, Newman, A. A. (ed), Chap. 1, p. 1, Academic Press, London, 1972.
- HARA, M. ; YOSHIDA, T. ; TAKAGAKI, A. ; TAKATA, T. ; KONDO, J. N. ; HAYASHI, S. ; DOMEN, K. – A carbon material as a strong protonic acid. **Angewandte Chemie International Edition**. 43 (2004) 2955-2958.
- HASIK, M. ; PROŃ, A. ; POŹNICZEK, J. ; BIELAŃSKI, A. ; PIWOWARSKA, Z. ; KRUCZALA, K. ; DZIEMBAJ, R. – Physicochemical and catalytic properties of polyaniline protonated with 12-molybdophosphoric acid. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**. 90 (1994) 2099-2106.
- HAYDAR, S. ; MORENO-CASTILLA, C. ; FERRO-GARCÍA, M. A. ; CARRASCO-MARÍN, F. ; RIVERA-UTRILLA, J. ; PERRARD, A. ; JOLY, J. P. – Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO_2 and CO from activated carbons. **Carbon**. 38 (2000) 1297-1308.
- HELMKAMP, M. M. ; DAVIS, M. E. – Synthesis of porous silicates. **Annual Review of Materials Science**. 25 (1995) 161-192.
- HENSEN, K. ; MAHAIM, C. ; HÖLDERICH, W. F. – Alkoxylation of limonene and α -pinene over beta zeolite as heterogeneous catalyst. **Applied Catalysis A : General**. 149 (1997) 311-329.
- HERRERÍAS, C. I. ; ZHANG, T. Y. ; LI, C.-J. – Catalytic oxidations of alcohols to carbonyl compounds by oxygen under solvent-free and transition-metal-free conditions. **Tetrahedron Letters**. 47 (2006) 13-17.
- HIROSE, M. ; ITO, H. ; KAMIYAMA, Y. – Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes. **Journal of Membrane Science**. 121 (1996) 209-215.
- HUDLICKY, M. – Oxidations in organic chemistry. American Chemical Society, Washington, DC. 1990.

- IDAGE S. B. ; VERNEKAR, S. P. ; SIVARAM, S. – X-ray photoelectron spectroscopy study of sulfonated polyethylene. **Langmuir**. 12 (1996) 1018-1022.
- IHATA, J. – Formation and reaction of polyenesulfonic acid : 1 – reaction of polyethylene films with SO₃. **Journal of Polymer Science : Part A – Polymer Chemistry**. 26 (1988) 167-176.
- IZA STRUCTURE COMMISSION – The structure commission. [Em linha] (Consult. Abril 2012). Disponível em <http://www.iza-structure.org/>.
- JANSSEN K. B. M. ; LAQUIERE, I. ; DEHAEN, W. ; PARTON, R. E. ; VANKELECOM, I. E. J. ; JACOBS, P. A. – A dimeric form of Jacobsen's catalyst for improved retention in a polydimethylsiloxane membrane. **Tetrahedron : Asymmetry**. 8 (1997) 3481-3487.
- JOSEPH, T. ; HALLIGUDI, S. B. – Oxyfunctionalization of limonene using vanadium complex anchored on functionalized SBA-15. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**. 229 (2005) 241-247.
- JOSHI, M. V. ; VAIDYA, S. ; PANDEY, R. ; MUKESH, D. – Catalytic cycle during heteropoly acid catalyzed transfer hydrogenation reaction. **Journal of Catalysis**. 183 (1999) 102-106.
- JULBE, A. ; FARRUSSENG, D. ; GUIZARD, C. – Porous ceramic membranes for catalytic reactors : overview and new ideas. **Journal of Membrane Science**. 181 (2001) 3-20.
- KANEKO, M. ; SATO, H. – Sulfonation of poly(propylene) films with fuming sulfuric acid. **Macromolecular Chemistry and Physics**. 206 (2005) 456-463.
- KANIA, N. ; GOKULAKRISHNAN, N. ; LÉGER, B. ; FOURMENTIN, S. ; MONFLIER, E. ; PONCHEL, A. – Scope and limitation of activated carbons in aqueous organometallic catalysis. **Journal of Catalysis**. 278 (2011) 208-218.
- KARIMI, B. ; BIGLARI, A. ; CLARK, J. H. ; BUDARIN, V. – Green, transition-metal-free aerobic oxidation of alcohols using a highly durable supported organocatalyst. **Angewandte Chemie International Edition**. 46 (2007) 7210-7213.
- KARTHIKEYAN, G. ; PANDURANGAN, A. – Heteropolyacid (H₃PW₁₂O₄₀) supported MCM-41 : an efficient solid acid catalyst for the green synthesis of xanthenedione derivatives. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**. 311 (2009) 36-45.
- KIM, D. S. ; PARK, H. B. ; RHIM, J. W. ; LEE, Y. M. – Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO₂ hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications. **Journal of Membrane Science**. 240 (2004) 37-48.
- KITANO, M. ; ARAI, K. ; KODAMA, A. ; KOUSAKA, T. ; NAKAJIMA, K. ; HAYASHI, S. ; HARA, M. – Preparation of a sulfonated porous carbon catalyst with high specific surface area. **Catalysis Letters**. 131 (2009) 242-249.
- KLOTH, K. ; BRÜNJES, M. ; KUNST, E. ; JÖGE, T. ; GALLIER, F. ; ADIBEKIAN, A. ; KIRSCHNING, A. – Practical TEMPO-mediated oxidation of alcohols using different polymer-bound co-oxidants. **Advanced Synthesis & Catalysis**. 347 (2005) 1423-1434.
- KOZHEVNIKOV, I. V. – Heteropoly acids and related compounds as catalysts for fine chemical synthesis. **Catalysis Reviews – Science and Engineering**. 37 (1995) 311-352.
- KOZHEVNIKOV, I. V. ; SINNEMA, A. ; VAN DER WEERDT, A. J. A ; VAN BEKKUM, H. – Hydration and acetoxylation of dihydromyrcene catalyzed by heteropoly acid. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**. 120 (1997) 63-70.
- KOZHEVNIKOV, I. V. – Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. **Chemical Reviews**. 98 (1998) 171-198.
- KOZHEVNIKOV, I. V. – Friedel Crafts acylation and related reactions catalysed by heteropoly acids. **Applied Catalysis A : General**. 256 (2003) 3-18.
- KOZHEVNIKOV, I. V. – Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**. 262 (2007) 86-92.
- KRUMOVA, M. ; LÓPEZ, D. ; BENAVENTE, R. ; MIJANGOS, C. ; PEREÑA, J. M. – Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol). **Polymer**. 41 (2000) 9265-9272.
- KUMAR, A. ; MISHRA, G. S. ; KUMAR, A. – Covalantly bonded Schiff base cobalt complex catalyst for the selective oxidation of linear alkanes using molecular oxygen. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**. 201 (2003) 179-188.

- LEE, J. K. ; SONG, I. K. ; LEE, W. Y. ; KIM, J.-J. – Modification of 12-molybdophosphoric acid catalyst by blending with polysulfone and its catalytic activity for 2-propanol conversion reaction. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**. 104 (1996) 311-318.
- LEE, W. Y. ; SONG, I. K. ; LEE, J. K. ; PARK, G. I. ; LIM, S. S. – Design of heteropoly compound-embedded polymer film catalysts and their application. **Korean Journal of Chemical Engineering**. 14 (1997) 432-440.
- LIN, L. ; LIUYAN, J. ; YUNYANG, W. – Base promoted aerobic oxidation of alcohols to corresponding aldehydes or ketones catalyzed by CuCl/TEMPO. **Catalysis Communications**. 9 (2008) 1379-1382.
- LIU, X.-Y. ; HUANG, M. ; MA, H.-L. ; ZHANG, Z.-Q. ; GAO, J.-M. ; ZHU, Y.-L. ; HAN, X.-J. ; GUO, X.-Y. – Preparation of a carbon-based solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process. **Molecules**. 15 (2010) 7188-7196.
- MAHDAVI, V. ; MARDANI, M. ; MALEKHOSSEINI, M. – Oxidation of alcohols with tert-butylhydroperoxide catalyzed by Mn (II) complexes immobilized in the pore channels of mesoporous hexagonal molecular sieves (HMS). **Catalysis Communications**. 9 (2008) 2201-2204.
- MANNAM, S. ; SEKAR, G. – CuCl catalyzed selective oxidation of primary alcohols to carboxylic acids with tert-butyl hydroperoxide at room temperature. **Tetrahedron Letters**. 49 (2008) 2457-2460.
- MARME, F. ; COUDURIER, G. ; VÉDRINE, J. C. – Acid-type catalytic properties of heteropolyacid H₃PW₁₂O₄₀ supported on various porous silica-based materials. **Microporous and Mesoporous Materials**. 22 (1998) 151-163.
- MARTÍNEZ, C. ; CORMA, A. – Inorganic molecular sieves : preparation, modification and industrial application in catalytic processes. **Coordination Chemistry Reviews**. 255 (2011) 1558-1580.
- MASTERS, A. F. ; MASCHMEYER, T. – Zeolites : from curiosity to cornerstone. **Microporous and Mesoporous Materials**. 142 (2011) 423-438.
- MISONO, M. – Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state. **Chemical Communications**. 13 (2001) 1141-1152.
- MIYAZAWA, T. ; ENDO, T. – Oxidation of benzyl alcohol with Fe(III) using polymers containing the nitroxyl radical structure as a mediator. **Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry**. 23 (1985) 2487-2494.
- MIYAZAWA, T. ; ENDO, T. – Oxidation of benzyl alcohol with Cu(II) mediated by polymeric oxoammonium salt. **Journal of Molecular Catalysis**. 49 (1988) L31-L34.
- MOLINARI, R. ; POERIO, T. ; GRANATO, T. ; KATOVIC, A. – Fe-zeolites filled in PVDF membranes in the selective oxidation of benzene to phenol. **Microporous and Mesoporous Materials**. 129 (2010) 136-143.
- MOLINER, M. – Basic Principles of Zeolite Synthesis, in Zeolites and Ordered Porous Solids : Fundamentals and Applications, MARTÍNEZ, C. ; PÉREZ-PARIENTE, J. (eds.), Chap. 2, p. 37, Editorial Universitat Politècnica de València, València, 2011.
- MONTEIRO, J. L. F. ; VELOSO, C. O. – Catalytic conversion of terpenes into fine chemicals. **Topics in Catalysis**. 27 (2004) 169-180.
- MORENO-CASTILLA, C. ; PÉREZ-CADENAS, A. F. ; MALDONADO-HÓDAR, F. J. ; CARRASCO-MARÍN, F. ; FIERRO, J. L. G. – Influence of carbon-oxygen surface complexes on the surface acidity of tungsten oxide catalysts supported on activated carbons. **Carbon**. 41 (2003) 1157-1167.
- MUKAI, S. R. ; MASUDA, T. ; OGINO, I. ; HASHIMOTO, K. – Preparation of encaged heteropoly acid catalyst by synthesizing 12-molybdophosphoric acid in the supercages of Y-type zeolite. **Applied Catalysis A : General**. 165 (1997) 219-226.
- NARAYANAN, S. ; DESHPANDE, K. – Aniline alkylation over solid acid catalysts. **Applied Catalysis A : General**. 199 (2000) 1-31.
- NEVES, I. ; FREIRE, C. ; ZAKHÁROV, A. N. ; DE CASTRO, B. ; FIGUEIREDO, J. L. – Zeolite-encapsulated copper(II) complexes with N₃O₂ Schiff bases : synthesis and characterization. **Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects**. 115 (1996) 249-256.
- NEVSKAIA, D. M. ; SANTIANES, A. ; MUNÓZ, V. ; GUERRERO-RUIZ, A. – Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons : an adsorption and kinetic study. **Carbon**. 37 (1999) 1065-1074.

- NEYS, P. E. F. ; SEVEREYNS, A. ; VANKELECOM, I. F. J. ; CEULEMANS, E. ; DEHAEN, W. ; JACOBS, P. A. – Manganese porphyrins incorporated in polydimethylsiloxane membranes: selective catalysts for the epoxidation of deactivated alkenes. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**. 144 (1999) 373-377.
- OKUHARA, T. – Water-tolerant solid acid catalysts. **Chemical Reviews**. 102 (2002) 3641-3666.
- OLIVEIRA, P. ; MACHADO A. ; RAMOS, A. M.; FONSECA, I. M. ; FERNANDES, F. M. B. ; BOTELHO DO REGO, A. M ; VITAL, J. – A new and easy method for anchoring manganese salen on MCM-41. **Catalysis Letters**. 114 (2007) 192-197.
- ON, D. T. ; DESPLANTIER-GISCARD, D. ; DANUMAH, C. ; KALIAGUINE, S.– Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. **Applied Catalysis A : General**. 253 (2003) 545-602.
- OZDEMIR, S. S. ; BUONOMENNA, M. G. ; DRIOLI, E. – Catalytic polymeric membranes : preparation and application. **Applied Catalysis A : General**. 307 (2006) 167-183.
- PITO, D. S. ; FONSECA, I. M. ; RAMOS, A. M. ; VITAL, J. ; CASTANHEIRO, J. E. – Hydrolysis of sucrose using sulfonated poly(vinyl alcohol) as catalyst. **Bioresource Technology**. 100 (2009a) 4546-4550.
- PITO, D. S. ; FONSECA, I. M. ; RAMOS, A. M. ; VITAL, J. ; CASTANHEIRO, J. E. – Methoxylation of α -pinene over poly(vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups. **Chemical Engineering Journal**. 147 (2009b) 302-306.
- PITO, D. S. ; MATOS, I. ; FONSECA, I. M. ; RAMOS, A. M. ; VITAL, J. ; CASTANHEIRO, J. E. – Methoxylation of α -pinene over heteropolyacids immobilized in silica. **Applied Catalysis A : General**. 373 (2010) 140-146.
- POŹNICZEK, J. ; BIELAŃSKI, A. ; KULSZEWICZ-BAJER, I. ; ZAGÓRSKA, M. ; KRUCZALA, K. ; DYREK, K. ; PROŃ, A. – Heteropolyanion doped polypyrrole as catalyst for ethyl alcohol conversion. **Journal of Molecular Catalysis**. 69 (1991) 223-233.
- RACHIPUDI, P. S. ; KARIDURAGANAVAR, M. Y. ; KITTUR, A. A. ; SAJJAN, A. M. – Synthesis and characterization of sulfonated-poly(vinyl alcohol) membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol. **Journal of Membrane Science**. 383 (2011) 224-234.
- RAMOS, A. M. ; SILVA, I. F. ; VITAL, J. ; MCKEE, D. W. – Polymerization of pinenes and styrene using activated carbons as catalysts and supports for metal catalysts. **Carbon**. 35 (1997) 1187-1189.
- RACHWALIK, R. ; OLEJNICZAK, Z. ; JIAO, J. ; HUANG, J. ; HUNGER, M. SULIKOWSKI, B. – Isomerization of α -pinene over dealuminated ferrierite-type zeolites. **Journal of Catalysis**. 252 (2007) 161-170.
- RATNASAMY, P. ; SINGH, A. P. ; SHARMA, S. – Halogenation over zeolite catalysts. **Applied Catalysis A : General**. 135 (1996) 25-55.
- REVILLON, A. ; PUCCILLI, E. ; GUIBERT, I. ; GUYOY, A. – Bifunctional catalysts supported on polymers for the preparation of bisphenol A. **Macromolecular Symposia**. 164 (2001) 443-456.
- RIVERA-MUÑOZ, E. C. ; HUIRACHE-ACUÑA, R. – Sol gel-derived SBA-16 mesoporous material. **International Journal of Molecular Sciences**. 11 (2010) 3069-3086.
- RHIM, J-W. ; YEOM, C. K. ; KIM, S. W. - Modification of poly(vinyl alcohol) membranes using sulfur-succinic acid and its application to pervaporation separation of water–alcohol mixtures. **Journal of Applied Polymer Science**. 68 (1998) 1717-1723.
- RHIM, J-W. ; PARK, H. B. ; LEE, C-S. ; JUN, J-H. ; KIM, D. S. ; LEE, Y. M. – Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group : proton and methanol transport through membranes. **Journal of Membrane Science**. 238 (2004) 143-151.
- ROBLES-DUTENHEFNER, P. A. ; ROCHA, K. A. S. ; SOUSA, E. M. B. ; GUSEVSKAYA, E. V. – Cobalt-catalyzed oxidation of terpenes : Co-MCM-41 as an efficient shape-selective heterogeneous catalyst for aerobic oxidation of isolongifolene under solvent-free conditions. **Journal of Catalysis**. 265 (2009) 72-79.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F. – The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**. 36 (1998) 159-175.
- SANTOS, I. C. M. S. ; SIMÕES, M. M. Q. ; PEREIRA, M. M. M. S. ; MARTINS, R. R. L. ; NEVES, M. G. P. M. S. ; CAVALEIRO, J. A. S. ; CAVALEIRO A. M. V. – Oxidation of monoterpenes with hydrogen peroxide catalysed by Keggin-type tungstoborates. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**. 195 (2003) 253-262.

- SASIDHARAN, M. ; FUJITA, S. ; OHASHI, M. ; GOTO, Y. ; NAKASHIMA, K. ; INAGAKI, S. – Novel synthesis of bifunctional catalysts with different microenvironments. **Chemical Communications**. 47 (2011) 10422-10424.
- SHANG, F. ; LIU, H. ; SUN, J. ; LIU, B. ; WANG, C. ; GUAN, J. ; KAN, Q. – Synthesis, characterization and catalytic application of bifunctional catalyst : Al-MCM-41-NH₂. **Catalysis Communications**. 12 (2011) 739-743.
- SHARMA, K. K. ; BUCKLEY, R. P. ; ASEFA, T. – Optimizing acid-base bifunctional mesoporous catalysts for the Henry reaction : effects of the surface density and site isolation of functional groups. **Langmuir**. 24 (2008) 14306-14320.
- SHELDON, R. A. ; ARENDS, I. W. C. E ; DIJKSMAN, A. – New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis. **Catalysis Today**. 57 (2000) 157-166.
- SHELDON, R. A. ; ARENDS, I. W. C. E – Catalytic oxidations mediated by metal ions and nitroxyl radicals. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**. 251 (2006) 200-214.
- SHELDON, R. A. – Green and sustainable chemistry : challenges and perspectives. **Green Chemistry**. 10 (2008) 359-360.
- SHELDON, R. A. – Fundamentals of green chemistry : efficiency in reaction design. **Chemical Society Reviews**. 41 (2012) 1437-1451.
- SHYLES, S. ; SINGH, A. P. – Synthesis, characterization, and catalytic activity of vanadium-incorporated, -grafted, and -immobilized mesoporous MCM-41 in the oxidation of aromatics. **Journal of Catalysis**. 228 (2004) 333-346.
- SONG, I. K. ; LEE, W. Y. – Heteropolyacid (HPA)-polymer composite films as heterogeneous catalysts and catalytic membranes. **Applied Catalysis A : General**. 256 (2003) 77-98.
- SOUZA, J. M. ; MENDES, A. – Modeling a dense polymeric catalytic membrane reactor with plug flow pattern. **Catalysis Today**. 82 (2003) 241-254.
- STANCIULESCU, M. ; IKURA, M. – Limonene ethers from tire pyrolysis oil : part 1 - batch experiments. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. 75 (2006) 217-225.
- SZYMAŃSKI, G. S. ; KARPINSKI, Z. ; BINIAK, S. ; SWIATKOWSKI, A. – The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon. **Carbon**. 40 (2002) 2627-2639.
- TAGUCHI, A. ; SCHÜTH, F. – Ordered mesoporous materials in catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**. 77 (2005) 1-45.
- TAS, D. ; THOELN, C. ; VANKELECOM, I. F. J. ; JACOBS, P. A. – Bifunctional catalytic membrane containing brønsted acids and sites for enantioselective hydrogenation. **Chemical Communications**. 23 (1997) 2323-2324.
- TIMOFEEVA, M. N. – Acid catalysis by heteropoly acids. **Applied Catalysis A : General**. 256 (2003) 19-35.
- TRAN, M. ; OHKITA, H. H. ; MIZUSHIMA, T. ; KAKUTA, N. – Hydrothermal synthesis of molybdenum oxide catalyst : heteropoly acids encaged in US-Y. **Applied Catalysis A : General**. 287 (2005) 129-134.
- TSAI, C. ; LIN, C. ; HWANG, B. – A novel crosslinking strategy for preparing poly(vinyl alcohol)-based proton-conducting membranes with high sulfonation. **Journal of Power Sources**. 195 (2010) 2166-2173.
- TSUBOKAWA, N. ; KIMOTO, T. ; ENDO, T. – Oxidation of alcohols with copper(II) salts mediated by nitroxyl radicals immobilized on ultrafine silica and ferrite surface. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**. 101 (1995) 45-50.
- VALENTE, A. ; BOTELHO DO REGO, A. M ; REIS, M. J. SILVA, I. F. ; RAMOS, A. M. ; VITAL, J. – Oxidation of pinane using transition metal acetylacetonate complexes immobilised on modified activated carbon. **Applied Catalysis A : General**. 207 (2001) 221-228.
- VALENTE, A. ; PALMA, C. ; FONSECA, I. M. ; RAMOS, A. M. ; VITAL, J. – Oxidation of pinane over phthalocyanine complexes supported on activated carbon : effect of the support surface treatment. **Carbon**. 41 (2003) 2793-2803.
- VAN DE WAAL, J. ; VAN BEKKUM, H. ; VITAL, J. M. – The hydration and isomerization of α -pinene over zeolite beta : a new coupling reaction between α -pinene and ketones. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**. 105 (1996) 185-192.

- VANKELECOM, I. F. J. ; PARTON, R. F. ; CASSELMAN, M. J. A. ; UYTTERHOEVEN, J. B. ; JACOBS, P. A. - Oxidation of cyclohexane using FePcY-zeozymes occluded in polydimethylsiloxane membranes. **Journal of Catalysis**. 163 (1996) 457-464.
- VANKELECOM, I. F. J. ; VERCROYSSSE, K. A. L. ; NEYS, P. E. ; TAS, D. W. A. ; JANSSEN, K. B. M. ; KNOPS-GERRITS, P.-P. ; JACOBS, P. A. – Novel catalytic membranes for selective reactions. **Topics in Catalysis**. 5 (1998) 125-132.
- VANKELECOM, I. F. J. ; JACOBS, P. A. – Dense organic catalytic membranes for fine chemical synthesis. **Catalysis Today**. 56 (2000) 147-157.
- VANKELECOM, I. F. J. – Polymeric membranes in catalytic reactors. **Chemical Reviews**. 102 (2002) 3779-3810.
- VÁZQUEZ, P. ; PIZZIO, L. ; CÁCERES, C. ; BLANCO, M. ; THOMAS, H. ; ALESSO, E. ; FINKIELSZTEIN, L. ; LANTAÑO, B. ; MOLTRASIO, G. ; AGUIRRE J. – Silica-supported heteropolyacids as catalysts in alcohol dehydration reactions. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**. 161 (2000) 223-232.
- VERSTEEGEN, R. M. ; SIJBESMA, R. P. ; MEIJER, E. W. – Synthesis and characterization of segmented copoly(ether urea)s with uniform hard segments. **Macromolecules**. 38 (2005) 3176-3184.
- VITAL J. ; RAMOS, A. M. ; CASTANHEIRO, J. E. – Hydration of α -pinene over zeolites and activated carbons dispersed in polymeric membranes. **Catalysis Today**. 56 (2000) 167-172.
- WADLINGER, R. L. ; KERR, G. T. ; ROSINSKI, E. J. – Catalytic composition of a crystalline zeolite. US Patent 3308069. Mobil Oil Corporation, New York. (1964).
- WANG, C. ; SHANG, F. ; YU, X. ; GUAN, J. ; KAN, Q. – Synthesis of bifunctional catalysts Al-SBA-15-NH₂ with high aluminum content and the catalytic application for different one-pot reactions. **Applied Surface Science**. 258 (2012) 6846-6852.
- WANG, J. ; HUA, W. ; YUE, Y. ; GAO, Z. – MSU-S mesoporous materials : an efficient catalyst for isomerization of α -pinene. **Bioresource Technology**. 101 (2010) 7224-7230.
- WEITKAMP, J. – Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**. 131 (2000) 175-188.
- WHITTAKER, D. – The Monoterpenes, in **Chemistry of Terpenes and Terpenoides**, Newman, A. A. (ed.), Chap. 2, p. 11, Academic Press, London, 1972.
- WU, G. M. ; LIN, S. J. ; YANG, C. C. – Preparation and characterization of high ionic conducting alkaline non-woven membranes by sulfonation. **Journal of Membrane Science**. 284 (2006) 120-127.
- XIA, H. ; SONG, M. – Preparation and characterisation of polyurethane grafted single-walled carbon nanotubes and derived polyurethane nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**. 16 (2006) 1843-1851.
- YADAV, M. K. ; PATIL, M. V. ; JASRA, R. V. – Acetoxylation and hydration of limonene and α -pinene using cation-exchanged zeolite beta. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**. 297 (2009) 101-109.
- ZEIDAN, R. K. ; DAVIS, M. E. – The effect of acid–base pairing on catalysis : an efficient acid–base functionalized catalyst for aldol condensation. **Journal of Catalysis**. 247 (2007) 379-382.
- ZHAN, B. –Z. ; THOMPSON, A. – Recent developments in the aerobic oxidation of alcohols. **Tetrahedron**. 60 (2004) 2917-2935.
- ZHAO, D. ; HUO, Q. ; FENG, J. ; CHMELKA, B. F. ; STUCKY, G. D. – Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of the American Chemical Society**. 120 (1998) 6024-6036.
- ZHU, H. ; LIU, Z. ; ZHANG, T. ; ZENG, W. ; AN, X. ; LEI, F. – β -Pinene cationic polymerization using Keggin heteropolyacid catalysts. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**. 99 (2010a) 463-470.
- ZHU, H. ; LIU, Z. ; AN, X. ; LEI, F. *et al.* – Keggin heteropolyacids as catalyst for the polymerization of β -pinene. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**. 100 (2010b) 355-361.